ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

86. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SECHSUNDACHTZIGSTER BAND

Mit 299 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1933

Unveränderter Nachdruck 1969

Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 17. Oktober 1933.

Seite

Ernst Rexer, Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. III. Spektralphotometrische Ergebnisse. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1933) 1

H. Murmann, Über die Vakuummessung mittels Hitzdrähten. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1933) 14

L. Hulthén, Über die quantenmechanische Herleitung der Balmerterme. (Eingegangen am 24. August 1933) 21

Ebbe Rasmussen, Serien im Funkenspektrum des Radiums. Ra II. (Eingegangen am 1. September 1933) 24

Helmut Biskamp, Untersuchungen an der ersten negativen Gruppe von CO^+. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1933) 33

R. Frisch, Experimenteller Nachweis des Einsteinschen Strahlungsrückstoßes. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 30.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1933) 42

P. Böning, Über einen Gleichrichteffekt bei festen Isolierstoffen. (Mitteilung Nr. 23 aus dem Elektrotechnischen Institut der Tungchi-Universität, Woosung.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1933) 49

K. W. Meißner, O. Bartelt und **L. Eckstein,** Zur Kenntnis des Schwefel-Bogenspektrums. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. August 1933) . . 54

O. Bartelt und **L. Eckstein,** Zum Schwefelfunkenspektrum S II. (Eingegangen am 13. August 1933) 77

H. Raether, Elektroneninterferenzen an mechanisch bearbeiteten Oberflächen. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1933) 82

G. Beck und **K. Sitte,** Zur Theorie des β-Zerfalls. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1933) 105

H. J. Bhabha, Zur Absorption der Höhenstrahlung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1933) 120

D. A. Jackson, Die magnetischen Kernmomente der Rubidium-Isotopen. (Eingegangen am 12. Juli 1933) 131

Seite

I. Estermann und **O. Stern,** Über die magnetische Ablenkung von isotopen Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des „Deutons". (Vorläufige Mitteilung.) (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 29.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. August 1933) 132

Wilhelm Büssem und **Friedrich Gross,** Über die Struktur und den Gasgehalt von Nickelschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 8. September 1933) 135

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 31. Oktober 1933.

H. Vedder und **R. Mecke,** Das Rotationsschwingungsspektrum des Methans. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1933) 137

Walter Rollwagen, Aufspaltung von Fadenstrahlen an einer Zylindersonde. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1933) 157

R. Mannkopff, Über Elektronendichte und Elektronentemperatur in frei brennenden Lichtbögen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1933) 161

Alexander Smakula, Über die Absorption dünner Cu-, Ag- und Au-Schichten im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1933) 185

E. Orowan, Die erhöhte Festigkeit dünner Fäden, der Joffé-Effekt und verwandte Erscheinungen vom Standpunkt der Griffithschen Bruchtheorie. (Eingegangen am 30. August 1933) 195

A. Petrikaln und **J. Hochberg,** Die Molekularspektra einiger Indium- und Gallium-Halogenide. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1933) 214

Franz Rother und **Hans Bomke,** Über die Berechnung der Austrittsarbeit aus einfachen Materialkonstanten. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1933) 231

Chandrasekhar Ghosh, Das Bandenspektrum des Wismutoxyds. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juli 1933) 241

A. Güntherschulze, Dielektrizitätskonstante und Ionisierungsspannung der Gase. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1933) 249

Leopold Prásnik, Bestimmung der Verteilung und des maximalen Wertes der Temperatur in der Umgebung einer Querschnittseinschnürung eines im Vakuum geglühten Drahtes. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1933) 253

Arnold Guntsch, Zur Struktur der zweiten positiven Stickstoffgruppe. (Eingegangen am 9. September 1933) 262

F. Seidl, Bemerkung zu der Arbeit von A. D. Goldhammer: „Über den Einfluß von oberflächlichen Ladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlecht leitenden Substanzen". (Eingegangen am 28. August 1933) 274

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 10. November 1933.

Seite

Fritz Bath, Zur Funkenverzögerung. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1933) 275

R. Schmid und **L. Gerö,** Zur Rotationsanalyse der $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$- und $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden des CO^+. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.) (Eingegangen am 15. August 1933) . . . 297

R. Schmid und **L. Gerö,** Über den Zeemaneffekt der Kometenschweifbanden. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1933) . . . 314

P. Grassmann und **J. Weller,** Das vollständige Ramanspektrum des Benzols von 4100—5100 Å. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1933) 321

W. Holst, Über ein Triplettbandenspektrum von Aluminiumhydrid. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1933) 338

J. Curry, L. Herzberg und **G. Herzberg,** Spektroskopischer Nachweis und Struktur des PN-Moleküls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1933) 348

H. Johannson und **W. Knecht,** Beitrag zur kombinierten Benutzung elektrischer und magnetischer Elektronenlinsen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1933) 367

G. Stade und **H. Wetzlich,** Zur Erklärung der Beckschen Versuche über das Auflösungsvermögen des Mikroskops im Dunkelfeld. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1933) 373

M. Renninger, Zur photographischen Wirkung ultraweicher Röntgenstrahlen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1933) 382

J. A. M. van Liempt, Zur Theorie des Grenzstromes bei Schmelzsicherungen. (Eingegangen am 8. September 1933) 387

Th. Neugebauer, Vergleich der sich auf die elektrische Doppelbrechung beziehenden quantentheoretischen Formeln mit der Erfahrung. (Eingegangen am 18. September 1933) 392

D. Coster, F. Brons und **A. v. d. Ziel,** Die sogenannte zweite positive Gruppe des Stickstoffspektrums. (Eingegangen am 8. September 1933) 411

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 15. November 1933.

H. Zahn und **J. Kramer,** Untersuchungen an amorphen Metallschichten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1933) 413

M. Blackman, Die Feinstruktur der Reststrahlen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1933) 421

E. Brüche, Elektronenmikroskopische Abbildung mit lichtelektrischen Elektronen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1933) 448

Seite

A. Güntherschulze und **Hans Fricke,** Eine neue Art von Glimmentladung ohne Hittorfschen Dunkelraum und ohne Kathodenfall. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1933) 451

Hans Fricke, Die Durchschlagspannung von extrem reinem und trockenem Wasserstoff und Sauerstoff bei Drucken von 1 bis 60 Tor und Abständen von 1 bis 35 mm und ihre Abweichung vom Paschenschen Gesetz. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1933) 464

Gregor Wentzel, Über die Eigenkräfte der Elementarteilchen. I. (Eingegangen am 29. September 1933) 479

H. Beutler, Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. I. Allgemeiner Teil. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1933) 495

J. F. H. Custers und **C. J. Dippel,** Die Lichtabsorption des p-Nitrosodimethylanilins. [Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).] Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1933) 516

S. Arzybaschew und **V. Jushakow,** Veränderung des Widerstandes von Nickeldraht beim Spannen bei verschiedenen Temperaturen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1933) 521

H. Margenau, Zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien. (Eingegangen am 8. September 1933) 523

W. Kolhörster und **L. Tuwim,** Spezifische Koinzidenzfähigkeit der Höhenstrahlung in freier Luft und hinter 10 cm Blei in Seehöhe. (Eingegangen am 27. September 1933) 530

Herbert Müller, Über die Umwandlung des Austenits (Härtung unter Druck). Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1933) 532

H. Lueder und **E. Spenke,** Zur Frage nach der Höchstempfindlichkeit von umkehrbaren elektroakustischen Empfängern. (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.) Mit einer Nachschrift von W. Schottky. (Eingegangen am 11. Oktober 1933) . . 537

Walter Grundmann, Über Fehlerquellen bei Flüssigkeitsthermometern, die durch das Verhalten der in ihnen verwandten Indikatoren bedingt sind. (Eingegangen am 11. Oktober 1933) 550

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 28. November 1933.

W. Zehden, Die Linienabsorption des Natriumdampfes an beiden D-Linien. (Die Untersuchungen wurden durchgeführt im Jahre 1932 in der Abteilung Ladenburg des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1933) 555

Seite

J. W. Ellis und **H. O. Kneser,** Kombinationsbeziehungen im Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1933) 583

Walter Henneberg, Anregung von Atomen in inneren Schalen durch langsame Protonen und α-Teilchen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1933) 592

Hans Fesefeldt, Eine Neubestimmung der Halbwertszeit des Thoriums. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Oktober 1933) 605

Hans Fesefeldt, Ein Beitrag zur Frage der Radioaktivität des Zinks. (Eingegangen am 6. Oktober 1933) 611

R. Suhrmann und **R. Deponte,** Lichtelektrische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit an einer mit atomarem Barium bedeckten Nickeloberfläche. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1933) 615

Gregor Wentzel, Über die Eigenkräfte der Elementarteilchen. II. (Eingegangen am 14. Oktober 1933) 635

Otto Fischer, Messung der Lichtausbeute im Argon- und Quecksilberspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1933) 646

Mizuho Satô, Zur Theorie der Brownschen Bewegung auf Grund der Fermischen Statistik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Sept. 1933) 667

Franz Heidenreich, Anregung des Borkerns zur Protonenemission durch Po-α-Strahlen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1933) 675

G. H. Visser und **A. C. S. van Heel,** Über die Einwirkung des Lichtes auf Rubidiumjodiddampf. [Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit des Herrn Manohar S. Desai.] (Eingegangen am 13. Oktober 1933) 694

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 7. Dezember 1933.

E.-F. Richter, Elektronenmikroskopische Beobachtungen über die Wanderung der Emissionssubstanz auf Oxydkathoden. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. September 1933) 697

H. Beutler, Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. II. Das Quecksilberspektrum zwischen 1190 und 600 Å aus der Anregung der $(5d)^{10}$-Schale (Hg I b). (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1933) 710

Béla Pogány, Die Zeemanaufspaltungen der ultraroten Krypton I-Linien. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Oktober 1933) 729

Karl Schäfer, Atomfaktorbestimmungen im Gebiet der anomalen Dispersion. II. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Oktober 1933) 738

E. J. M. van der Slooten und **C. Janssen,** Die Messung der Sichtbarkeitskurven für das Michelsonsche Interferometer. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1933) 760

Seite

Richard Gans und **H. A. Stuart,** Molekulare Lichtzerstreuung an binären Gemischen (nach Messungen von Wilhelm Müller). Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1933) 765

A. Güntherschulze, Die Elektronengeschwindigkeit in Isolatoren bei hohen Feldstärken und ihre Beziehung zur Theorie des elektrischen Durchschlages. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1933) 778

R. Holm und **W. Meissner,** Einige Kontaktwiderstandsmessungen bei tiefen Temperaturen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns.) (Eingegangen am 27. Oktober 1933) 787

H. Eisler, Strommessungen in Chloroform mittels Wechselstrom. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1933) 792

W. E. Laschkarew, Zur Bestimmung des inneren Potentials aus Elektronenbeugung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1933) . . . 797

Manfred von Ardenne, Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1933) 802

Koloman Széll, Über die Statistik der mehratomigen Gase. (Eingegangen am 20. Oktober 1933) 810

Fritz Sauter, Zur stationären Behandlung der elastischen Streuung sehr schneller Elektronen. (Eingegangen am 22. Oktober 1933) 818

A. Güntherschulze und **Hans Fricke,** Die allgemeinen Bedingungen für die Glimmentladung ohne Kathodenfall und Dunkelraum. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Oktober 1933) 821

W. Boas und **E. Schmid,** Zur Fließbedingung von Kristallen. (Eingegangen am 27. Oktober 1933) 828

H. Nitka, Ergänzung und Berichtigung zur Arbeit: „Kapazitätsberechnung eines Kreisplattenkondensators mit keilförmig zueinander liegenden Elektroden". (Eingegangen am 14. Oktober 1933) 831

R. W. Pohl, Nachtrag zu den Arbeiten von E. Gundelach und K. Korth über Dispersionsmessungen im Ultraroten. (Eingegangen am 27. Oktober 1933) 833

Autorenregister 834

Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen.

III. Spektralphotometrische Ergebnisse[1]).

Von **Ernst Rexer** in Halle (Saale).

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1933.)

Spektralphotometrische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit additiver Steinsalzfärbungen: Starke Rotverschiebung der Absorption der amikroskopischen Farbzentren, thermische Unbeständigkeit der Kolloidbanden ungetempert gefärbter Kristalle, spektrale Unveränderlichkeit und hohe Beständigkeit der Kolloidbanden hochgetempert gefärbter Kristalle. Versuche zum Elektronenwanderungsmechanismus des Färbungsvorganges. Additive Färbung mit Fremdmetalldämpfen.

Die in den vorangegangenen beiden Mitteilungen untersuchten additiven Färbungseigenschaften von Salzkristallen[2]) werden in der vorliegenden Mitteilung auf ihre spektralen Absorptionseigenschaften genauer untersucht.

1. Versuchsanordnung und Kristallmaterial.

Die Kristallfärbungen wurden mittels der früheren Diffusionsanordnung hergestellt. Für ungetempertes und getempertes Material ergab sich wieder makroskopisch der charakteristische Färbungsverlauf mit der Eindringtiefe der Färbung, der in Fig. 1 schematisch wiedergegeben ist. Aus den

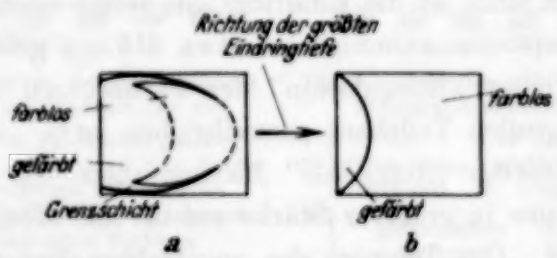

Fig. 1. Schematisches Bild eines ungetempert (a) bzw. getempert (b) gefärbten Alkalihalogenidkristalls.

gefärbten Kristallen wurden kleine Plättchen von $10 \times 5 \times 1\,\text{mm}^3$ gespalten und die Spektralverteilung ihrer Absorption lichtelektrisch-photometrisch bestimmt[3]). Für die Untersuchungen in höherer Temperatur wurde ein kleiner elektrischer Ofen benutzt, wobei die Plättchen nur etwa

[1]) Die vorliegende Veröffentlichung ist durch äußere Umstände nahezu um Jahresfrist verzögert worden.

[2]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **70**, 159, 1931 (I. Mitteilung); **76**, 735, 1932 (II. Mitteilung).

[3]) H. J. Schröder, ebenda **76**, 608, 1932.

$6 \times 2 \times 0{,}8\,\text{mm}^3$ groß verwendet wurden, um möglichst homogene Temperaturverteilung zu erzielen. Die angegebenen Absorptionskoeffizienten sind gemessen an unpolierten Spaltplättchen und stellen daher nur Relativwerte dar. Von einer Politur der Plättchen wurde wie in früheren Arbeiten[1]) abgesehen, um die Kristalle keinen zusätzlichen Verformungswirkungen auszusetzen. Die Erregungsfähigkeit der NaCl-Färbungen, bzw. die Beseitigung der Erregung wurde mit blaugefiltertem ($390 \gtrless \lambda \leqq 510\,\text{m}\mu$) und rotgefiltertem ($\lambda \geqq 610\,\text{m}\mu$) Licht nachgeprüft. Wo nichts anderes bemerkt ist, sind stets vollerregte Färbungen verwendet worden.

2. *Absorptionsmessungen in Zimmertemperatur.*

a) Normale additive Färbung. Wie früher gezeigt werden konnte, sind die mit Na gefärbten ungetemperten NaCl-Kristalle im allgemeinen durch reine Gelbfärbung, bzw. Grün- oder Blaufärbung vermischt mit gelben Tönen, dagegen hochgetemperte Kristalle durch Rotfärbung gekennzeichnet. Die Spektralverteilung dieser Färbungen ist für ein willkürlich ausgewähltes natürliches sowie synthetisches NaCl-Material in Fig. 2 und 3 sowohl für den ungetemperten wie den getemperten Zustand angegeben. Das Absorptionsmaximum der atomdispersen additiven (oder subtraktiven) Gelbfärbung des NaCl liegt bei $465\,\text{m}\mu$ und tritt ersichtlich in sämtlichen Kurven auf. Während im vorliegenden Beispiel eines natürlichen Kristalles bis in die Nähe der Eindringstelle nur derartige Farbzentren vorhanden sind, ist die Eindringstelle selbst noch durch das Auftreten eines Absorptionsmaximums bei etwa $615\,\text{m}\mu$ gekennzeichnet, das erfahrungsgemäß einer „Koagulation" der Farbzentren mit bestimmtem Dispersionsgrad (großen Teilchen) zuzuschreiben ist[2]). Im Schmelzflußkristall treten derartige „kolloidale" Maxima, hier bei $550\,\text{m}\mu$, bereits von vornherein sogar in größerer Stärke auf als das Maximum der atomdispersen Färbung. Das Tempern des ungefärbten Materials bewirkt bei beiden Kristallarten grundsätzlich die gleiche Veränderung des Absorptionsspektrums der „Na-Eindiffusion". Das „kolloidale" Maximum ist verschoben und erheblich stärker ausgeprägt. In Übereinstimmung damit hat die ultramikroskopische Beobachtung überall dort, wo hier ein „kolloidales" Absorptionsmaximum auftritt, das Vorhandensein ultramikroskopischer Färbungskomponenten aufgezeigt.

Der Gang der maximalen Absorptionskoeffizienten mit der Eindringtiefe der Färbung ist in Fig. 4 (gemäß Fig. 2) für die Wellenlänge $465\,\text{m}\mu$

[1]) E. Rexer, Phys. ZS. **33**, 202, 1932; H. J. Schröder, a. a. O.
[2]) E. Rexer, I. Mitteilung; M. Savostianova, ZS. f. Phys. **64**, 262, 1930.

an verschiedenen ungetemperten Kristallen aufgetragen, sowie an hochgetemperten Kristallen für die Wellenlänge 570 mμ. Während sich die Kristallarten im ungetemperten Zustand bei der Färbung alle charakteristisch verschieden verhalten, zeigen die hochgetemperten Kristalle ähnlich den makroskopischen Befunden praktisch gute Übereinstimmung. Die scharfe rote Grenze bei den hochgetempert gefärbten Kristallen (Fig. 1 b) kommt

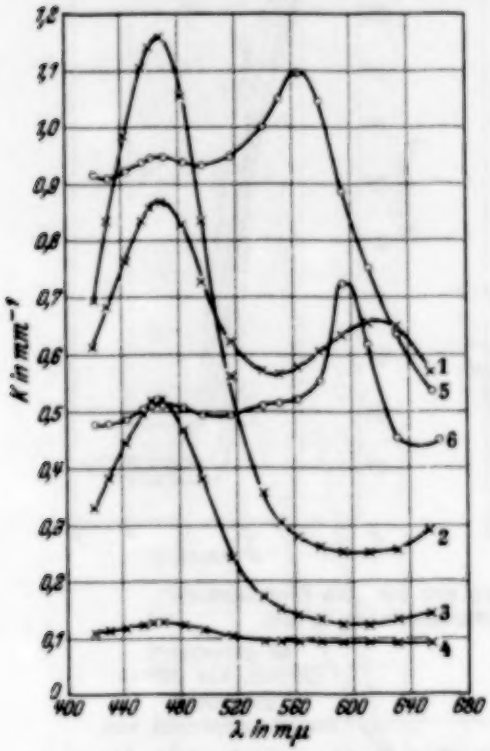

Fig. 2. Absorptionskurven additiv gefärbter Steinsalzkristalle aus Staßfurt (Nr. 10).

1, 2, 3, 4: ungetempertes Material — 1: an der Na-Eindringstelle; 2: im Abstand 2,5 mm davon; 3: im Abstand 4 mm davon; 4: an der Grenze der zusammenhängenden Färbung

5, 6: getempertes Material (20 Std. bei 780° C) — 5: an der Na-Eindringstelle; 6: am Ende der eingedrungenen Färbung

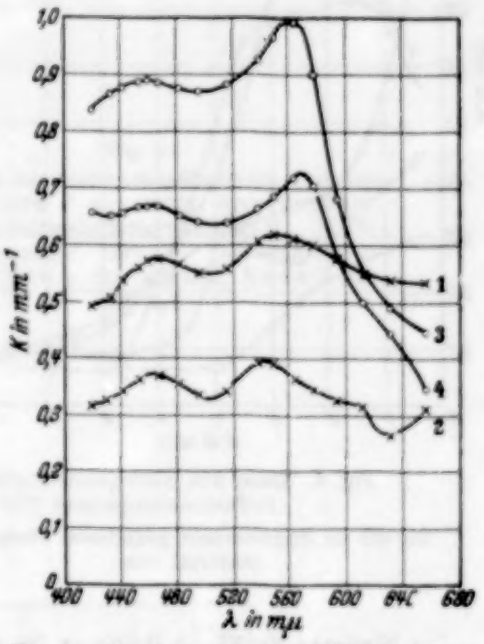

Fig. 3. Absorptionskurven additiv gefärbter Steinsalz-Schmelzflußkristalle (S 2).

1, 2: ungetempertes Material — 1: an der Na-Eindringstelle; 2: an der Grenze der zusammenhängenden Färbung

3, 4: getempertes Material (20 Std. bei 780° C) — 3: an der Na-Eindringstelle; 4: am Ende der eingedrungenen Färbung

deutlich zum Ausdruck. Die vom eigentlichen Färbungsgebiet getrennte, in Richtung der größten Eindringtiefe kaum sichtbare rote Grenze ungetemperter Kristalle (Fig. 1 a) ist in Fig. 5 durch ein Wiederansteigen des Absorptionskoeffizienten belegt.

Die zu der Fig. 3 analogen Verhältnisse für die Färbung von synthetischen KCl-Kristallen mit K-Dampf sind in Fig. 6 wiedergegeben. Der untersuchte Spektralbereich enthält, wie man sieht, überwiegend das Ab-

sorptionsmaximum atomdisperser Farbzentren. Im Gegensatz zum NaCl sind die Wellenlängen und Halbwertsbreiten der vollerregten Absorptions-

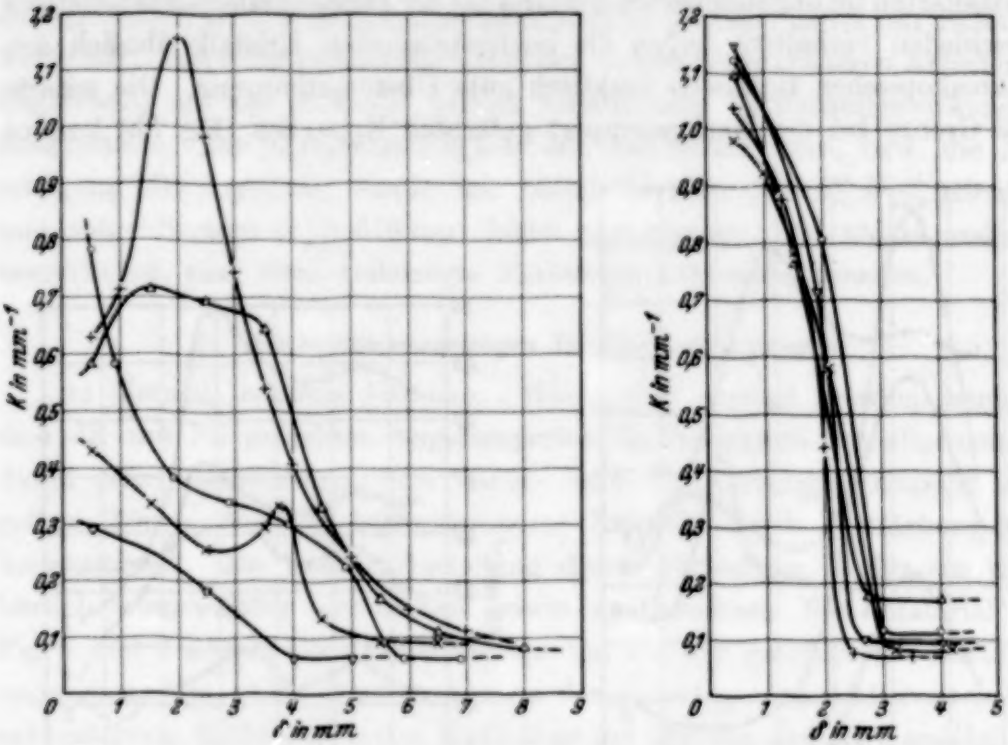

Fig. 4. Gang des Absorptionskoeffizienten mit der „Na-Eindringtiefe", Diffusionstemperatur 770° C, Diffusionsdauer 20 Min.
für 465 an ungetempert gefärbtem Steinsalzmaterial von
an getempert (20 Std. bei 780° C) gefärbtem Steinsalzmaterial von
× Wieliczka Nr. 2 I, △ Heilbronn Nr. 8, + Staßfurt Nr. 10, ○ Bachmut Nr. 11, ▽ Schmelzpunkt Nr. S 2.

maxima im ungetemperten und getemperten Zustand etwas verschieden, wie die nachfolgende Gegenüberstellung zeigt.

Tabelle 1.

	Makroskopische Farbe	λ_{max}	Halbwertsbreite
Ungetemperte K Cl-Kristalle	violett	558 $m\mu$	105 $m\mu$
Hochgetemperte K Cl-Kristalle (20 Std. bei 730° C)	blau-violett	563 $m\mu$	128 $m\mu$

Alle vorstehenden Ergebnisse sind an Kristallen gewonnen, die von der Färbungstemperatur an der Luft zum schnellen Erkalten gebracht wurden[1]).

[1]) I. Mitteilung.

Wie schon an Hand der ultramikroskopischen Befunde dargelegt wurde[1]) und wie dies dann auch von Mollwo[2]) beschrieben wird, gelingt es durch geeignetes Erwärmen gefärbter NaCl-Kristalle und darauffolgendes Abschrecken, eine rein atomdisperse Gelbfärbung zu erhalten, die dann nur

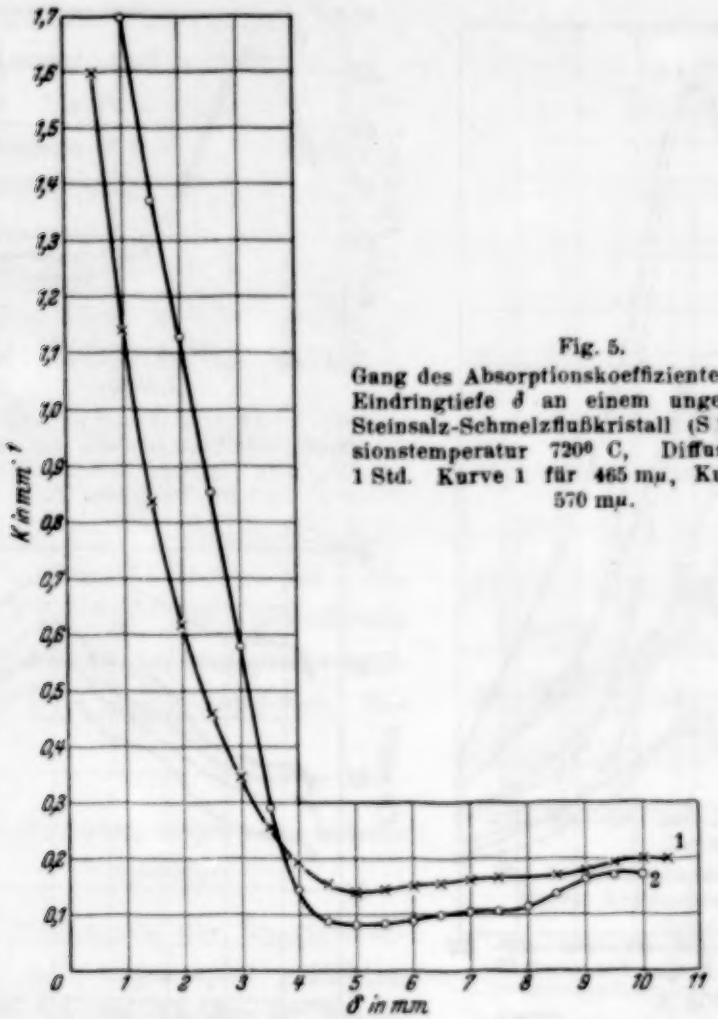

Fig. 5.
Gang des Absorptionskoeffizienten mit der Eindringtiefe δ an einem ungetemperten Steinsalz-Schmelzflußkristall (S 2). Diffusionstemperatur 720° C, Diffusionsdauer 1 Std. Kurve 1 für 465 mμ, Kurve 2 für 570 mμ.

das bekannte Maximum bei 465 mμ ergibt. Voraussetzung dafür ist allerdings, 1. daß der Absorptionskoeffizient nicht allzu groß ist, da sonst immer noch zahlreiche Ultramikronen nach dem Abkühlen vorhanden sind, die Absorption im Rot bzw. Ultrarot bedingen, und 2. daß die Kristalle vor der Färbung höchstens schwach getempert sein dürfen. An hochgetempert gefärbten NaCl-Kristallen sind auch beim Abschrecken ähnlich wie in Fig. 2 und 3 nur Andeutungen eines Maximums bei 465 mμ zu erhalten. Zu dem ersten Punkt ist noch hinzuzufügen, daß die Grenzkonzentration für

[1]) E. Rexer, Phys. ZS. **32**, 215, 1931 und II. Mitteilung.
[2]) E. Mollwo, Gött. Nachr. 1931, S. 236, (II).

atomdisperse Gelbfärbung an verschiedenen NaCl-Kristallarten nach orientierenden Versuchen deutlich verschieden ist.

Man kann weiterhin je nach dem Grad des Erwärmens und Abschreckens dem Kristall ganz beliebige Färbungen geben[1]). Wichtig ist hier, daß das

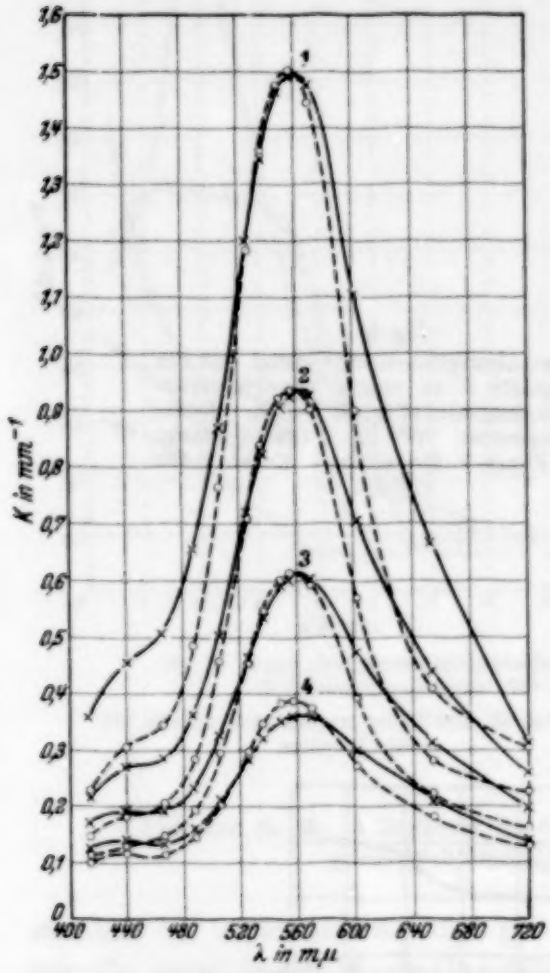

Fig. 6.
Absorptionskurven mit K additiv gefärbter KCl-Schmelzflußkristalle, strichliert: ungetempertes Material, ausgezogen: 20 Std. bei 730° C getempertes Material.

Kurven 1 in 0,5 mm
„ 2 „ 2 mm
„ 3 „ 5 mm
„ 4 „ 8 mm
} Abstand von der Eindringstelle

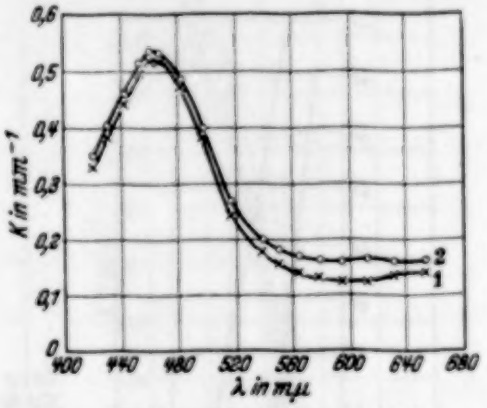

Fig. 7. Absorptionskurven additiv gefärbter Steinsalzkristalle aus Staßfurt (Nr. 10 I), Färbung mit Na (Kurve 1), mit Ba (Kurve 2).

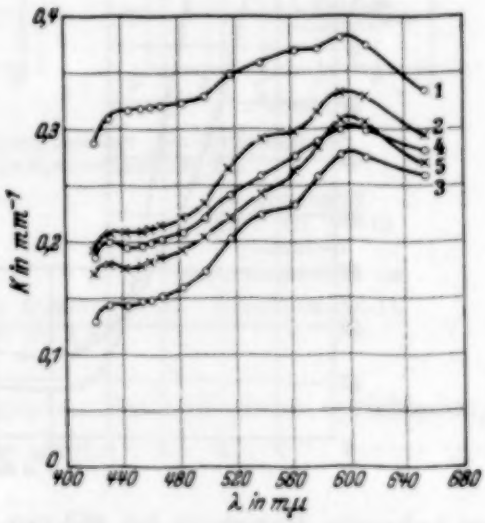

Fig. 8.
Absorptionskurven additiv gefärbter Steinsalz-Schmelzflußkristalle (S 2).

Färbung mit	Na	Li	K	Sr	Ba
Kurve . . .	1	2	3	4	5

Erwärmen zweier gleich gefärbter Kristalle verschiedener Herkunft auf dieselbe Temperatur und darauffolgendes Abschrecken meist nicht zum gleichen Absorptionsspektrum führt. Gleichartige „kolloidale" Färbung

[1]) I. Mitteilung u. M. Savostianova, a. a. O.

erfordert demnach bei verschiedenen Kristallarten im allgemeinen verschiedene Wärmebehandlung. Auf die Spektralverteilungen solcher Färbungen soll hier nicht weiter eingegangen werden, da Einzelbeispiele schon ausführlich von Mollwo[1]) und Savostianova[2]) untersucht worden sind.

b) Additive Färbungen mit Fremdmetalldämpfen. In der ersten Mitteilung wurde gezeigt, daß man nicht nur in Einzelfällen[3]) bei der Färbung mit fremdem Alkalidampf die Normalfärbung eines Salzkristalles erhalten kann, sondern daß dies mit *sämtlichen Alkali- und Erdalkalidämpfen* möglich ist, wobei unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nur *Verschiedenheiten der Eindringtiefe* auftreten. Fig. 7 zeigt Färbungen an natürlichen NaCl-Kristallen aus Staßfurt mit Na und Ba, Fig. 8 an Schmelzflußkristallen mit Na, Li, K, Sr und Ba und Fig. 9 an KBr-Schmelzflußkristallen mit Li, K, Sr und Ba. Die Übereinstimmung der gemessenen Spektralverteilungen entspricht vollständig den makroskopischen Befunden.

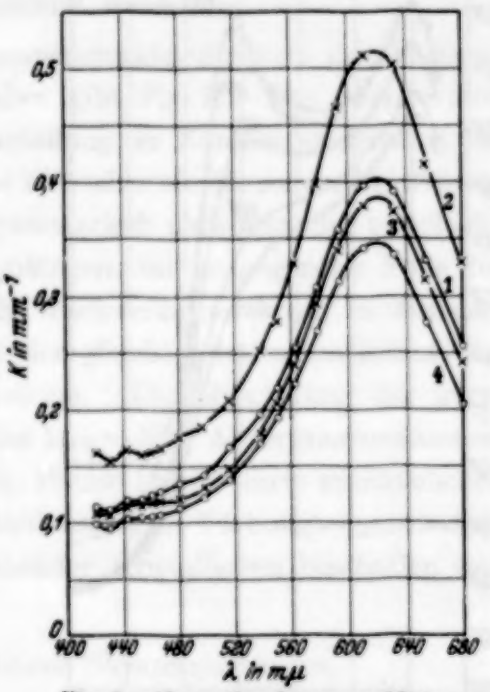

Fig. 9. Absorptionskurven additiv gefärbter Kaliumbromid-Schmelzflußkristalle.

Färbung mit .	K	Li	Sr	Ba
Kurve	1	2	3	4

3. *Absorptionsmessungen in höherer Temperatur.*

Die Messungen der Spektralverteilungen an *ungetempert* gefärbten NaCl-Kristallen in höherer Temperatur (bis 650° C) ergaben eine systematische Rotverschiebung des Maximums der Absorptionsbande der atomdispersen Farbzentren (bis um etwa 65 mμ) unter gleichzeitiger Zunahme der Halbwertsbreite, ferner die bereits erwähnten Koagulationserscheinungen der Farbzentren in einem Temperaturgebiet von 250 bis 450° C. Sie sollen hier nicht ausführlich erwähnt werden, da ähnliche seither von Mollwo[4])

[1]) E. Mollwo, a. a. O.
[2]) M. Savostianova, a. a. O.
[3]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **37**, 889, 1926.
[4]) E. Mollwo, a. a. O.

schon diskutiert worden sind und sich mit den Ergebnissen der vorliegenden Versuche im wesentlichen decken. Darüber hinausgehend wurde festgestellt, daß bei gegebener Temperaturlage die Spektralverteilung der Kolloidbande für Steinsalzmaterial verschiedener Herkünft verschieden ist.

Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der Spektralverteilung von *getempert* gefärbten Kristallen haben bisher nicht vorgelegen.

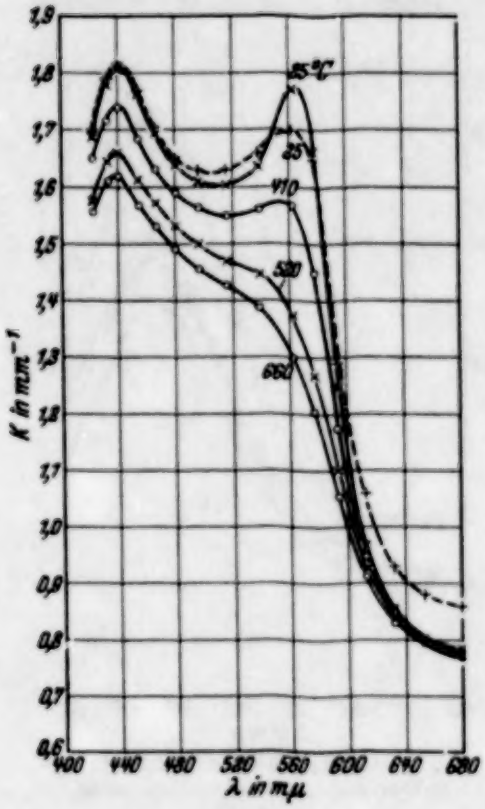

Fig. 10.
Temperaturabhängigkeit der Absorptionskurve eines hochgetempert mit Na gefärbten Steinsalzkristalls aus Heilbronn (Nr. 8 I).

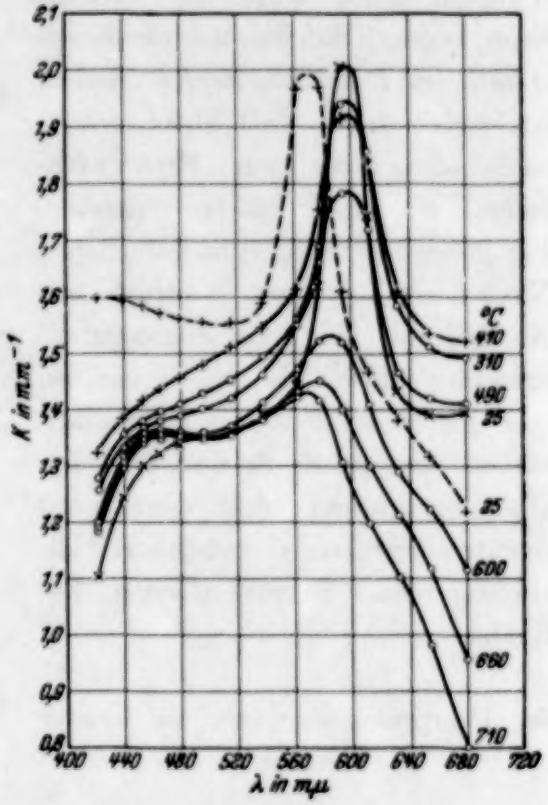

Fig. 11.
Temperaturabhängigkeit der Absorptionskurve eines hochgetempert mit Na gefärbten Steinsalzkristalls aus Heilbronn (Nr. 8 II).

Schon den Fig. 2 und 3 für Zimmertemperatur ist zu entnehmen, daß das Maximum bei 465 mμ nur ganz schwach angedeutet ist. Nach kurzem Erhitzen auf hohe Temperaturen verschwindet dieses Maximum oder zeigt eine *Violett*verschiebung. Ein typisches Beispiel gibt Fig. 10. Die oberste ausgezogene Kurve entspricht dem auf Zimmertemperatur abgekühlten Kristall und zeigt neben dem erwähnten bei 565 mμ gelegenen „kolloidalen" Maximum hier noch ein um 440 mμ gelegenes Absorptionsmaximum. Die weiteren ausgezogenen Kurven geben den Verlauf der Absorption in höherer Temperatur wieder, wonach das Maximum bei 565 mμ systematisch er-

niedrigt wird[1]), die Lage des Maximums um 440 mμ jedoch völlig erhalten bleibt. Läßt man den Kristall wieder erkalten, so kommt, wie die strichlierte Kurve zeigt, das Maximum bei 565 mμ wieder hervor. Durch genügend lange dauerndes Tempern (10 bis 20 Stunden bei 780° C) eines hochgetempert gefärbten Plättchens gelingt es, das Maximum bei 565 mμ auch in Zimmertemperatur zum Verschwinden zu bringen, dagegen hat sich das kurzwellige als bisher nicht zerstörbar gezeigt. Auf das Verhalten derartiger kurzwelliger Maxima[2]) und des anschließenden Ultraviolettgebietes wird in Bälde in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Ein weiteres Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Färbung eines hochgetempert gefärbten Kristalles gibt Fig. 11. Die oberste ausgezogene Kurve zeigt die Spektralverteilung in Zimmertemperatur; sie weist entsprechend der Blaufärbung des Kristalles ein Maximum bei 600 mμ auf. Beim Erhitzen wird die Bande systematisch abgebaut und verschiebt sich gleichzeitig nach kürzeren Wellenlängen, im vorliegenden Falle bis 570 mμ. Die Spektralverteilung nach Wiedererkalten ergab in Zimmertemperatur die strichlierte Kurve mit der gleichen, im wesentlichen verstärkten allgemeinen Absorptionsverteilung. Die Mitwirkung der kurzwelligen Absorption tritt hier gegen das langwellige Absorptionsmaximum erheblich zurück. Der Vergleich der Fig. 10 und 11 gibt einen anschaulichen Beleg dafür, wie außerordentlich verschiedenartig die Färbungseigenschaften ursprünglich gleich vollkommen aussehender Kristallarten beschaffen sein können.

4. Erregungsfähigkeit additiver Steinsalzfärbungen.

Den Verschiedenheiten der atomdispersen Anteile der additiven Färbung verschiedener Kristallarten bei übereinstimmenden Färbungsbedingungen entsprachen auch Unterschiede ihrer Erregbarkeit. Für subtraktive Färbung ist dies bereits von Schröder[3]) festgestellt und durch Angabe der spezifischen Erregbarkeit gekennzeichnet[4]). Zum Vergleich wurden spezifische Erregung der hier untersuchten Kristallarten im Absorptionsmaximum bei 465 mμ für angenähert gleich intensive Färbungen bestimmt. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse und zeigt für die auch von

[1]) Über den thermischen Abbau von „Kolloid-Maxima" soll in Kürze an anderer Stelle berichtet werden.

[2]) E. Rexer, Naturwissensch. **21**, 332, 1933.

[3]) H. J. Schröder, a. a. O.

[4]) Spezifische Erregung gleich Verhältnis der maximalen reversiblen Erniedrigung des Absorptionskoeffizienten im Absorptionsmaximum zum Absorptionskoeffizienten der unerregten Färbung.

Tabelle 2. Absorptionskoeffizienten bei 465 mμ und spezifische Erregung verschiedener NaCl-Kristallarten.

Kristallart	Staßfurt	Heilbronn	Wieliczka	Bachmut	Schmelzfluß S 2	Heilbronn hochgetempert
Absorptionskoeffizient im unerregten Zustand in mm^{-1}	0,170	0,145	0,158	0,163	0,158	0,540
Absorptionskoeffizient im vollerregten Zustand in mm^{-1}	0,134	0,115	0,125	0,148	0,144	0,538
Spezifische Erregung in % . .	21,2	20,7	14,6	9,2	8,9	0
Spezifische Erregung bei subtraktiver Färbung nach Schröder	—	19	17	—	10	—

Schröder untersuchten Kristallarten gute Übereinstimmung mit den an subtraktiven Färbungen bestimmten spezifischen Erregungen.

Der hochgetemperte Kristall von Heilbronn hatte kein Maximum bei 465 mμ und wies dementsprechend auch keine Erregung mehr auf. Die Bande um 440 mμ der Fig. 10 erwies sich innerhalb der Meßgenauigkeit als nicht erregbar.

5. *Zur Natur der additiven Färbung.*

Durch spektralphotometrische Messungen an additiv gefärbten NaCl-Kristallen in Zimmertemperatur wurde früher gezeigt, daß eine „Koagulation" atomdisperser Farbzentren allein durch Einstrahlung im Spektralbereich der Absorptionsbande der Farbzentren herbeigeführt werden kann[1]). Da Entfärbung im additiv gefärbten Kristall ausgeschlossen bleibt, war damit eine lichtelektrisch ausgelöste Ortsveränderung von Farbzentren nachgewiesen. Die Ortsveränderung beruht demnach auf Wanderung und Wiederanlagerung von Elektronen an Kristallbaufehler[2]). Wie später von Stasiw gezeigt wurde[3]), kann die Elektronenabtrennung auch auf thermischem Wege ausgelöst werden, wodurch gleichfalls eine Wanderung der Farbzentren zustande kommt. Auf diese thermisch ausgelöste Wanderung ist die additive Färbung durch „Na-Eindiffusion" nach Stasiw im wesentlichen zurückzuführen.

Auf Grund der ultramikroskopischen Beobachtungen ist in der zweiten Mitteilung gefolgert worden, daß der Na-Dampf ausschließlich längs innerer Spalten und Risse in den Kristall eindiffundiert. Diese Folgerung bleibt unverändert aufrecht, wie auch Stasiw und Pohl zugeben. Doch ist

[1]) E. Rexer, Phys. ZS. **33**, 202, 1932; vgl. ferner II. Mitteilung, Fig. 11.
[2]) Vgl. auch A. Smekal, ebenda **33**, 204, 1932.
[3]) O. Stasiw, Gött. Nachr. 1932, S. 26. (II).

nunmehr sicherlich nur ein kleiner Teil der bei additiver Färbung entstehenden Farbzentren auf diesen direkten Vorgang zurückzuführen. Die große Mehrzahl der Farbzentren wird durch thermische Elektronenwanderung und Anlagerung an Kristallbaufehler zustande kommen.

Vom Standpunkt dieser Vervollständigung des Mechanismus der additiven Färbung ist es naheliegend, eine vertiefte Erklärung der Färbungsergebnisse mit Fremdmetalldampf anzustreben. Auch der Fremdmetalldampf wird in die Spalten und Risse des Kristalles eindiffundieren; durch chemische Umsetzung mit dem Kristallmaterial[1]) werden unmittelbar normale Farbzentren gebildet, deren Fortwandern wiederum durch Elektronenbewegung möglich ist. Man versteht so ohne weiteres die Übereinstimmung der mit Fremdmetalldämpfen erhaltenen Absorptionsspektren (Fig. 7 bis 9). Unerklärt bleibt dagegen nach wie vor die gesetzmäßige Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeit der Fremdmetallfärbungen[2]). Es scheint, daß sie auch unter dem neuen Gesichtspunkt der Elektronenwanderung noch keine befriedigende Deutung findet.

Die Versuche von Stasiw wurden nachträglich an dem hier untersuchten Kristallmaterial nachgeprüft und erweitert. Die schematische Versuchsanordnung zeigt Fig. 12, die Elektroden wurden mit NaCl-Spaltstücken an das zu untersuchende Diffusionsaggregat angepreßt. Bei Diffusion mit angelegter Gleichspannung trat nur anodenseitig Färbung auf, der zweite Kristall erfährt entgegengesetzt dem feldfreien Versuch keinerlei Färbung. Nach Feldumkehr verschwindet die Färbung von der früheren Anodenseite sehr rasch und entwickelt sich an der neuen Anode. Derartige Versuche gelingen jedoch nur bei ungetemperten Kristallen und daher relativ kurzer Diffusionszeit. An hochgetemperten Kristallen ist die Färbung auch bei Feldumkehr nach längerer Zeit nur zum Teil zum Verschwinden zu bringen. Die Elektronen müssen hier irgendwie fester gebunden sein, so daß eine Wiederabtrennung selbst bei den relativ hohen Versuchstemperaturen von 600 bis 700° C nicht oder nur mehr viel seltener gelingt. Es sei daran erinnert, daß an derartigen

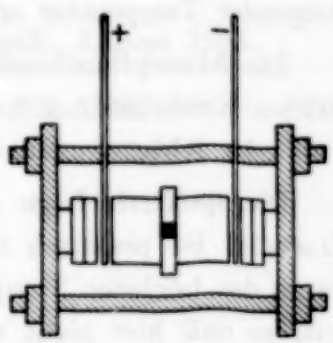

Fig. 12. Anordnung des Diffusionsversuches bei gleichzeitig angelegtem elektrischen Feld.

Messing,
NaCl-Kristalle,
Natriummetall,
+ − Elektroden.

[1]) I. Mitteilung, ebenso später O. Stasiw, a. a. O.
[2]) I. Mitteilung, § 9.

Kristallen eine Absorption bei kürzeren Wellenlängen als der normalen Färbungsbande bei 465 mμ auftritt.

Beim Anlegen von Wechselspannung an ungetemperte Kristalle tritt in der Anordnung der Fig. 12 beiderseitige Färbung auf, wobei die sichtbare Bewegung der Färbung zu den Elektroden gegenüber dem Falle von angelegter Gleichspannung verständlicherweise langsamer erfolgt.

6. Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit wird die spektrale Absorptionsverteilung der auf additivem Wege erhaltenen Steinsalzfärbungen untersucht. Kristallarten verschiedener Herkunft, d. h. mit verschiedenen mechanischen und chemischen Baufehlern, zeigen im ungetemperten Zustande große individuelle Verschiedenheiten, im hochgetemperten Zustande dagegen in Übereinstimmung mit den makroskopischen und ultramikroskopischen Befunden merkliche Gleichartigkeit.

Die Absorptionsbande der amikroskopischen Farbzentren zeigt in Übereinstimmung mit den gleichzeitigen Messungen von Mollwo mit steigender Temperatur erhebliche Rotverschiebung.

Die Absorptionsbanden der Kolloidfärbung sind bei *ungetempert* gefärbten Kristallen nur bis zu 450° C existenzfähig und zeigen infolge von Auf- oder Abbauvorgängen erhebliche thermische Unbeständigkeit.

Die spektrale Lage der Kolloidbanden von *hochgetempert* gefärbten Kristallen ist praktisch temperaturunabhängig. Die Banden sind ferner bis zu den höchsten Temperaturen von erheblicher thermischer Beständigkeit, so daß hier nicht wie in ungetempert gefärbten Kristallen Alkalimetall-Solteilchen vorliegen können.

Neben den Kolloidbanden tritt in hochgetempert gefärbten Kristallen eine thermisch noch beständigere Absorption auf, die bei kürzeren Wellenlängen als das Absorptionsmaximum der amikroskopischen Gelbfärbung gelegen ist.

Die Entstehung der additiven Färbungen ist nur zum kleineren Teil auf die Eindiffusion von Alkalimetalldampf in die Spalten und Risse des Kristallinneren zurückzuführen. Ihre Ausbreitung wird im wesentlichen durch thermisch ausgelöste Elektronenwanderung bedingt. Die diesbezüglichen Versuche von Stasiw wurden bestätigt und erweitert. Die hohe thermische Beständigkeit der Farbzentren hochgetempert gefärbter Kristalle zeigt auch im elektrischen Felde keine merkliche Änderung.

Nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen bewirkt das Tempern eine erhebliche Vermehrung, spezifische Veränderung und gleichmäßigere räumliche Verteilung der Kristallbaufehler. Die starke Verringerung der Färbungsgeschwindigkeit der Kristalle durch das Tempern ist mit der großen Vermehrung der Anlagerungsmöglichkeiten der wandernden Elektronen an Kristallbaufehler in Verbindung zu bringen, die größere thermische Beständigkeit der so entstehenden Farbzentren bestätigt die Veränderung der Kristallbaufehler.

Die Mannigfaltigkeit der Färbungserscheinungen des Steinsalzes und ihrer Spektralverteilungen ist ferner wesentlich größer als bisher angenommen worden ist (Mollwo und Pohl); spezifische Beimengungen[1]) (z. B. auch der Luftsauerstoff bei Tempereffekten) erzeugen auch individuelle Spektralverteilungen.

Eine restlose Deutung der additiven Färbung mit Fremdmetalldämpfen steht wegen der Abhängigkeit der Färbungsgeschwindigkeit von dem benutzten Fremdmetall noch aus.

Herrn Prof. Smekal danke ich für mannigfache Ratschläge und Anregungen herzlichst.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, August 1933.

[1]) Siehe auch E. Rexer, Naturwissensch. **21**, 332, 1933.

Über die Vakuummessung mittels Hitzdrähten.

Von **H. Murmann** in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1933.)

Es wird gezeigt, daß die Maximalempfindlichkeit eines Hitzleitermanometers von der Größe und Gestalt des Leiterquerschnittes unabhängig ist. Für Hitzdrähte verschiedenen Durchmessers werden die Überlegungen experimenteil bestätigt. Die für die Empfindlichkeit maßgebenden Materialeigenschaften und Betriebsdaten werden diskutiert.

Fragestellung. Die Messung geringer Gasdrucke mit Hilfe von elektrisch geheizten Drähten beruht bekanntlich auf der Tatsache, daß das Wärmeleitvermögen der Gase von dem Druck abhängt, unter dem sie stehen. Je nach dessen Größe ist die Wärmemenge, die der heiße Draht durch Leitung im Gas verliert, verschieden und es stellt sich im stationären Zustande eine Temperatur ein, die als Maß für den Druck verwandt werden kann. Da die Temperatur selbst nicht meßbar ist, wird meist die durch die Temperaturänderung hervorgerufene Änderung des elektrischen Widerstandes des Drahtes messend verfolgt[1]). Es ist jedoch auch möglich, andere temperaturabhängige Größen zur Druckmessung heranzuziehen, etwa die Länge des Drahtes oder als besonders stark temperaturabhängige Größe seine Wärmestrahlung. Welche Methode aber auch gewählt werden mag, die Kenntnis der Abhängigkeit der Temperatur vom Druck ist für jede wesentlich. Erwünscht ist eine möglichst große Druckabhängigkeit, denn die Größe $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p$ bei kleinen Drucken bestimmt die Empfindlichkeit des Heizdrahtes. Obwohl die Hitzdrahtmanometer häufig verwandt werden und schon hohe Empfindlichkeiten erzielt worden sind[2]), scheint der Einfluß der Stärke des Heizstromes, der Größe und Gestalt des Leiterquerschnittes und der Materialeigenschaften des Leiters auf die Empfindlichkeit noch nicht geklärt. Es können jedoch, obgleich sich die Druckabhängigkeit der Temperatur rechnerisch nicht explizit darstellen läßt, an Hand von Energiebetrachtungen gewisse Voraussagen über die günstigste Wahl der Betriebs- und Materialdaten eines Hitzdrahtes gemacht werden und darüber wird im folgenden berichtet.

---

[1]) M. v. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 686, 1906; W. Tschudy, Elektrot. ZS. **39**, 235, 1918.

[2]) F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 769, 1929.

Theoretische Betrachtungen. Gegeben sei ein elektrischer Leiter, der über die ganze Länge l den gleichen Querschnitt q und den gleichen Umfang u besitzt. Im übrigen ist der Querschnitt beliebig, es sind also im besonderen sowohl Drähte wie Folien zugelassen. Der Leiter werde durch elektrischen Strom erhitzt. Er sei durch einen Gasraum von veränderlichem Drucke p umgeben, der von Wänden der konstanten Temperatur T_a begrenzt wird. Die Energiebeträge, deren Zusammenwirken seine Temperatur T_p im stationären Zustande bestimmt, sind die folgenden. Die dem Leiter zugeführte Wärme besteht aus der Jouleschen Wärme und dem von ihm absorbierten Anteil der Wärmestrahlung der Umgebung. Vom Leiter weggeführt wird Energie durch Leitung im umgebenden Gas, durch Leitung im Metall selbst, durch Strahlung und durch Konvektion. Die Konvektion spielt nur bei den hohen Drucken eine Rolle, für deren Messung Hitzdrahtmanometer nicht verwandt werden, kann also hier außer Betracht bleiben. Die Wärmeleitung im Leiter selbst werde im Vergleich zu den anderen Größen klein gehalten, was sich dadurch erreichen läßt, daß der Leiter sehr lang und ohne Abstützung ausgespannt wird. Von den übrigbleibenden Summanden hat die Joulesche Wärme J pro Zentimeterwürfel den Wert

$$J = i^2 \cdot \varrho \cdot \left(1 + \alpha\,(T_p - T_a)\right) \tag{1a}$$

oder

$$= e^2/\varrho \cdot \left(1 + \alpha\,(T_p - T_a)\right). \tag{1b}$$

Die absorbierte Wärmestrahlung A der Umgebung ist pro Flächeneinheit

$$A = (1 - R) \cdot \sigma_n \cdot T_a^n. \tag{2}$$

Die abgestrahlte Wärmemenge S ist pro Flächeneinheit

$$S = \sigma_m T_p^m. \tag{3}$$

Darin bedeuten:

i, e = Heizstrom bzw. -spannung am Leiter.
ϱ = Spezifischer Widerstand des Leiters bei T_a.
α = Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes, bezogen auf T_a.
R = Mittleres Reflexionsvermögen des Leitermaterials.
σ_m, m = Strahlungskonstanten des Leitermaterials.
σ_n, n = Strahlungskonstanten des Materials der Umgebung.

Die durch Wärmeleitung im Gas abgeführte Wärmemenge läßt sich nur in gewissen Fällen berechnen.

Bei Drucken zwischen etwa 1 und 760 mm Hg ist das Wärmeleitvermögen der Gase vom Druck unabhängig[1]). Bei kleinen Drucken tritt eine Abhängigkeit auf[1]), doch läßt sich nach Smoluchowski[2]) der Vorgang so auffassen, als ob an der Oberfläche des Leiters ein Temperatursprung eintritt. Die Druckabhängigkeit dieses Sprunges läßt sich angeben, jedoch nur, wenn der Radius des heißen Körpers und sein Abstand gegen die kalte Gefäßwand groß sind gegenüber der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle[3]). Diese Bedingung ist bei den für Hitzdrahtmanometer angewandten geringen Durchmessern nicht erfüllt. Es kommt hinzu, daß bei verändertem Gasdruck sich nicht nur die Wärmeleitfähigkeit, sondern auch die Temperaturverteilung zwischen dem warmen und kalten Körper stark ändert. Während bei kleinen Drucken das Gas im gesamten Rezipienten praktisch die Temperatur des heißen Körpers besitzt, reicht bei Atmosphärendruck die Außentemperatur bis auf Bruchteile von Millimetern an den heißen Körper heran[4]) [5]). Da die Wärmeleitfähigkeit der Gase stark temperaturabhängig ist, wird infolge dieser Schwierigkeiten die Berechnung der Wärmeleitung in Abhängigkeit vom Gasdruck kaum durchführbar.

Für unsere Betrachtung genügt es jedoch, wenn man annehmen kann, daß die abgeleitete Wärmemenge L der Oberfläche ul des heißen Körpers proportional ist. Im übrigen hängt sie von p, T_p, T_a und der relativen Lage des heißen Körpers zur kalten Gefäßwand ab. Die Energiebilanz sieht unter diesen Umständen folgendermaßen aus:

$$\frac{l}{q} J + ulA - ulS - ulL = 0. \tag{4}$$

Um die Druckmessung nicht zu sehr zu komplizieren, wird man eine Betriebsgröße konstant halten und zwar wird zweckmäßig die Größe zu wählen sein, bei deren Konstanz die Energieaufnahme mit wachsender Temperatur steigt. Das ist bei einem Leitermaterial mit positivem Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes der Strom, bei Leitern mit negativem Temperaturkoeffizienten die Spannung, denn in beiden Fällen ist die Joulesche Wärme gemäß Gleichung (1a) bzw. (1b) eine mit der Temperatur wachsende Größe. Da meist Metalle verwendet werden, wird der Leiter also zweckmäßig mit konstantem Strom betrieben, was sich durch Vorschaltung eines Rheostaten, dessen Widerstand konstant und groß gegen den veränderlichen Widerstand des Manometerleiters ist, bequem erreichen läßt. Setzt man die Ausdrücke (1a) (worin i als konstant

---

[1]) Frederick Soddy and Arthur John Berry, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 254, 1909/10.

[2]) M. Smoluchowski, Wiedemanns Ann. **64**, 101, 1898.

[3]) Hans Busch, Ann. d. Phys. **64**, 406, 1921.

[4]) Irving Langmuir, Phys. Rev. (1) **34**, 401, 1912; W. Geffcken u. L. Keibs, Ann. d. Phys. (5) **16**, 412, 1933.

[5]) Siehe auch E. Brüche u. W. Littwin, ZS. f. Phys. **67**, 362, 1931.

zu betrachten ist), (2) und (3) in (4) ein und dividiert durch die Länge und den Umfang, so entsteht

$$\frac{i^2}{q \cdot u} \varrho \left(1 + \alpha \left(T_p - T_a\right)\right) + (1 - R)\, \sigma_n\, T_a^n - \sigma_m\, T_p^m - L = 0. \quad (5)$$

Hieraus ist zunächst zu ersehen, daß die Strahlungszufuhr und -verluste möglichst klein zu halten sind, weil der Einfluß der Gasleitung L, die primär vom Druck abhängt, auf die Leitertemperatur groß sein soll. [Hierauf wurde schon früher hingewiesen[1])]. Zu diesem Zwecke müssen Außen- und Leitertemperatur niedrig gehalten werden und Leiter wie Umgebung müssen blank sein.

Weiterhin ist der Gleichung (5) zu entnehmen, daß für vorgegebene Materialkonstanten und vorgegebene Außentemperatur T_a die Leitertemperatur T_p nur vom Druck und dem Verhältnis $i^2/u \cdot q$ abhängt. D. h. zwei Leiter 1 und 2 von gleichem Material aber verschiedenem Querschnitt und Umfang erreichen die gleiche Temperatur, wenn die Heizströme die Beziehung

$$\frac{i_1}{i_2} = \sqrt{\frac{u_1\, q_1}{u_2\, q_2}} \quad (6)$$

erfüllen. Das gilt für jeden Druck.

Betrachtet man nur die Verhältnisse im Hochvakuum, so ist die Wärmeleitung $L = 0$ und die Vakuumtemperatur T_v läßt sich bei genauer Kenntnis der Materialeigenschaften bestimmen. (Die Gleichung läßt sich zwar nicht nach T_v auflösen, doch ist es möglich, $i^2/q \cdot u$ als Funktion von T_v zu berechnen und durch graphische Interpolation zu jedem vorgegebenem $i^2/q \cdot u$ die zugehörige Vakuumtemperatur T_v zu finden.) Wird der Gasdruck vom Betrage Null auf einen endlichen Wert p erhöht, so kühlt sich der Leiter auf die Temperatur T_p ab. Definiert man als Empfindlichkeit etwa die Temperaturdifferenz $T_v - T_p$ beim Druck $p = 10^{-4}$ mm Hg, so wird die Empfindlichkeit mit wachsender Stromstärke von Null an wachsen, da beim Heizstrom Null $T_v = T_p = T_a$. Steigert man den Heizstrom i weiter, so steigt sowohl T_v als auch T_p. Da aber T_v im wesentlichen durch den Strahlungsverlust bedingt ist, der mit der vierten bis fünften Potenz von der Temperatur abhängt, und die Wärmeleitung näherungsweise nur proportional mit $T_p - T_a$ steigt, wird der Einfluß der Wärmeleitung allmählich zurücktreten gegenüber dem Einfluß der Strahlung, so daß bei höherem Heizstrom die Empfindlichkeit $T_v - T_p$ wieder sinkt. Wenn

[1]) F. Knauer und O. Stern, ZS. f. Phys. **53**. 769, 1929.

die Materialeigenschaften und die Außentemperatur T_a gegeben sind, muß es also einen Heizstrom i^*, bzw. eine Verhältnis $(i^2/q \cdot u)^*$ geben, wobei die Empfindlichkeit des Manometers am größten ist. Welchen Wert diese Größe besitzt und wie breit das Maximum ist, läßt sich theoretisch nicht angeben, solange die abgeleitete Wärmemenge L nicht rechnerisch erfaßbar ist. Zu ihrer Bestimmung ist man auf das Experiment angewiesen.

Hat man den Wert $(i^2/q \cdot u)^*$, bei dem die maximale Empfindlichkeit erreicht wird, einmal für einen Leiter von gewissem Querschnitt und Umfang bestimmt, so gilt dieser Wert auch für Leiter mit jedem anderen Querschnitt und Umfang aus dem gleichen Material und bei der gleichen Außentemperatur. D. h. wie groß auch q und u im einzelnen sein mögen, man ist stets in der Lage, durch entsprechende Wahl des Heizstromes die Maximalempfindlichkeit zu erreichen. Ein Hitzband besitzt also nicht, was manchmal vermutet wurde, eine höhere Maximalempfindlichkeit als ein Heizdraht. Für Drähte spezialisiert sich der Wert $i^2/q \cdot u$ auf i^2/r^3, wobei unter r der Radius zu verstehen ist.

Das Ergebnis läßt sich demgemäß dahin zusammenfassen, daß die Maximalempfindlichkeit $(T_v - T_p)_{p=10^{-4}}$ eines derartigen Manometers unabhängig von Größe und Gestalt des Querschnittes des Leiters ist. Wenn die Metalleitung ohne Einfluß und die Gasleitung proportional der Oberfläche ist, ist die Maximalempfindlichkeit nur von der Außentemperatur, der geometrischen Anordnung und den Materialeigenschaften bestimmt. Unter den verschiedenen Materialeigenschaften ist der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes die entscheidende. Denn sofern metallische Leiter verwandt werden, unterscheiden sich die Strahlungs- und Absorptionskonstanten verschiedener Materialien bei den für diesen Zweck verwandten Temperaturen fast nicht. Der spezifische Widerstand ist völlig ohne Einfluß, denn seine Veränderung läßt sich unter sonst gleichen Verhältnissen immer durch eine Änderung des Heizstromes ausgleichen. (Denn wie aus Gleichung (5) hervorgeht, hängt die Temperatur T_p und infolgedessen auch die Empfindlichkeit $T_v - T_p$ nur von p, T_a und $i^2 \cdot \varrho/q \cdot u$ ab.)

Experimentelle Bestätigung. Eine experimentelle Prüfung eines Teiles der obigen Überlegungen wurde an zwei Drähten aus Platiniridium (90% Pt + 10% Ir, bezogen von Hartmann und Braun) vorgenommen, die 20 bzw. 51 μ Durchmesser besaßen. Sie waren vor der Messung an atmosphärischer Luft auf Rotglut erhitzt worden. Der Temperaturkoeffizient ihres elektrischen Widerstandes wurde im Ölbad bei Temperaturen bis

250° C zu $1{,}16 \cdot 10^{-3}$ bezogen auf 25° C bestimmt[1]). Zur Messung waren sie in einem Rezipienten in einer Länge von 8,4 cm und in einem Abstand von 4 cm von der nächsten Gefäßwand gerade ausgespannt. Der konstante Heizstrom wurde mit einem Präzisionsamperemeter eingestellt (am 20 μ-Draht die Werte 3, 6, 10, 15 mA, am 51 μ-Draht 5, 10, 20, 40, 60 mA), der Spannungsabfall am Hitzdraht mit einem Kompensationsapparat bei verschiedenen Luftdrucken gemessen und daraus mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten die Temperatur berechnet. Die Außentemperatur T_a war bei allen Messungen konstant und gleich der Zimmertemperatur von 25° C. Die Drucke wurden mit einem Mc Leod gemessen.

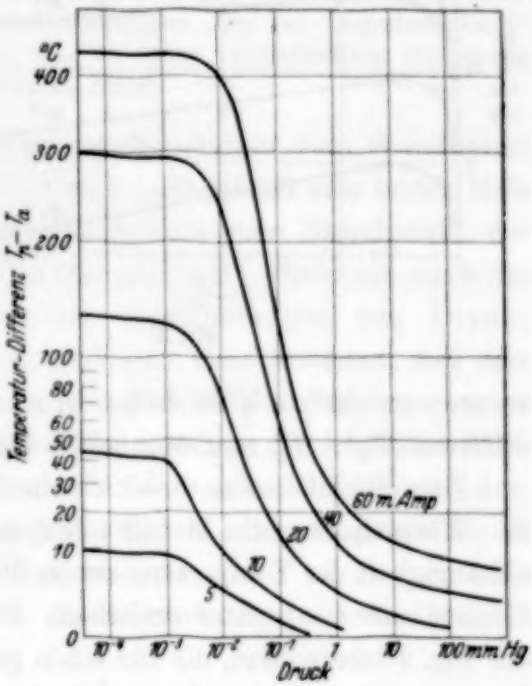

Fig. 1.

Fig. 1 zeigt das Meßergebnis am 51 μ-Draht. Als Abszisse ist der Druck, als Ordinate die Temperatur bei den verschiedenen Heizströmen aufgezeichnet. Aus der Figur ist die bekannte Tatsache zu entnehmen, daß sich der Meßbereich mit wachsendem Heizstrom nach höheren Drucken erweitert. Aus diesen Kurven wurden die Temperaturen bei den Drucken 10^{-4}, 10^{-3} usw. interpoliert und daraus die Differenzen $T_v - T_p$ gebildet (T_v = Temperatur bei dem Druck $p = 10^{-5}$ mm Hg). Diese Differenzen sind in Fig. 2 als Ordinaten aufgezeichnet. Die Abszisse stellt die Quadrate der Heizströme dividiert durch die dritte Potenz des Radius dar. Die Kreise beziehen sich auf den 51 μ-Draht, die durch Kreuze bezeichneten Werte sind in gleicher Weise am 20 μ-Draht aufgenommen. Die Kurve für $p = 10^{-4}$ stellt die Empfindlichkeit im oben angegebenen Sinne dar. Aus der Figur ergibt sich, daß, wie vorausgesagt, die Empfindlichkeit mit steigendem Heizstrom ein Maximum durchläuft. Aus dem Zusammenfall der an beiden Drähten bestimmten Werte geht hervor, daß bei jedem Druck und bei jedem Wert für i^2/r^3 die Temperaturdifferenz $T_v - T_p$ an beiden

[1]) Auf die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des *spezifischen* Widerstandes konnte verzichtet werden, da seine Kenntnis für die Temperaturmessung nicht erforderlich ist.

Drähten übereinstimmt[1]). Auch die Maximalempfindlichkeit ist nicht vom Radius, sondern nur von dem Verhältnis i^2/r^3 abhängig. Sie beträgt $0{,}9^0$ C pro 10^{-4} mm und wird bei dem Wert $i^2/r^3 = 3 \cdot 10^4$ Amp.^{2}/cm^3, das entspricht einer Vakuumtemperatur von etwa 200^0 über Zimmertempe-

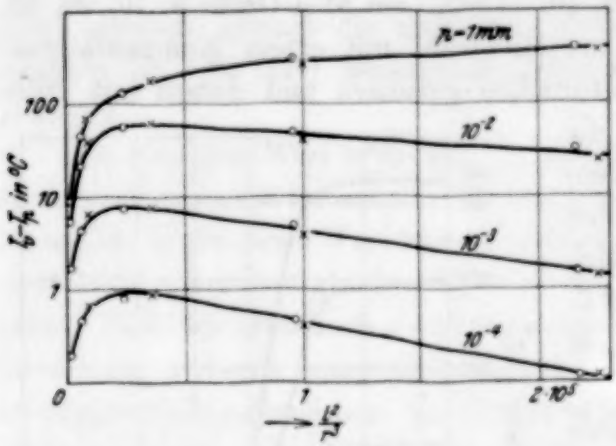

Fig. 2.

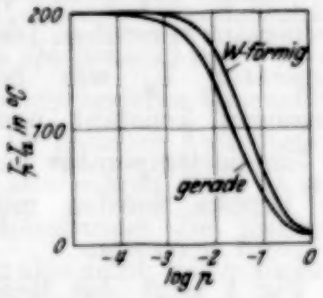

Fig. 3.

ratur, erreicht[2]). (Für hohe Drucke steigt natürlich die Temperaturdifferenz $T_v - T_p$ monoton mit wachsendem i^2/r^3.)

Zum Schluß sei noch an einem Beispiel gezeigt, wie groß der Einfluß der Wärmeleitung im Metall selbst sein kann. In Fig. 3 ist die Druckabhängigkeit der Temperatur zweier 20 μ-Drähte dargestellt, die die gleiche Hochvakuumtemperatur erreichen. Die untere Kurve ist aus den Werten der Fig. 2 interpoliert, die für einen geraden Draht von 8,4 cm Länge gilt. Die obere Kurve ist an einem Draht etwa gleicher Länge aufgenommen, der aber zickzackförmig aufgespannt war, so daß er nicht an zwei, sondern an fünf Unterstützungspunkten befestigt war. Obwohl in diesem Fall die Länge der frei ausgespannten Teilstücke noch über tausendmal so groß war als ihr Durchmesser, springt die Verschlechterung in die Augen.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Breslau ausgeführt, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. E. Waetzmann, ich für die Überlassung der Institutsmittel herzlich danke.

Breslau, im August 1933.

---

[1]) Die Temperaturdifferenz $T_p - T_a$ stimmt praktisch ebenfalls überein, da diese Differenz aber nicht wesentlich ist, wurde von einer Wiedergabe der Kurven Abstand genommen.

[2]) Mit abnehmender Außentemperatur vergrößert und verschiebt sie sich selbstverständlich. Auf diesen Zusammenhang wurde jedoch ebensowenig eingegangen wie auf den Einfluß der relativen Lage von Hitzdraht und Gefäßwand.

Über die quantenmechanische Herleitung der Balmerterme.

Von **L. Hulthén** in Stockholm.

(Eingegangen am 24. August 1933.)

Es werden die von Pauli aufgestellten Matrixgleichungen des Wasserstoffatomproblems auf die wohlbekannten Matrixbeziehungen, die bei Impulsmomentbetrachtungen auftreten, zurückgeführt, was zu einer vereinfachten Ableitung der Balmerformel führt.

In seinem Aufsatz „Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik“[1]) hat W. Pauli bekanntlich zum ersten Male eine eingehende Behandlung des Wasserstoffatoms vom Standpunkt der damals neuen Heisenbergschen Theorie gegeben. Seitdem sind die Methoden der Matrixrechnung, besonders durch Arbeiten von Dirac, nicht unwesentlich vereinfacht worden, und man kann erwarten, daß dies auch zu einer vereinfachten Darstellung von Paulis Resultaten verwertet werden kann. Daß dies in der Tat der Fall ist, soll in der folgenden Note kurz gezeigt werden, wo das betreffende Problem auf die Auflösung desselben Systems von Matrixbeziehungen, wie es bei Impulsmomentbetrachtungen vorkommt, zurückgeführt wird.

Es handelt sich nach Pauli um das folgende System von Matrixgleichungen:

$$P_x P_y - P_y P_x = -\frac{h}{2\pi i} P_z \quad \text{usw.} \tag{I}$$

$$\left.\begin{aligned} A_x P_x &= P_x A_x \quad \text{usw.} \\ A_x P_y - P_y A_x &= P_x A_y - A_y P_x = -\frac{h}{2\pi i} A_z \quad \text{usw.} \\ (\mathfrak{A}\,\mathfrak{P}) &= (\mathfrak{P}\,\mathfrak{A}) = 0 \end{aligned}\right\} \tag{II}$$

$$A_x A_y - A_y A_x = \frac{h}{2\pi i}\,\frac{2}{m_0 Z^2 e^4} E P_z \quad \text{usw.} \tag{III}$$

$$1 - \mathfrak{A}^2 = -\frac{2}{m_0 Z^2 e^4} E \left(\mathfrak{P}^2 + \frac{h^2}{4\pi^2}\right). \tag{IV}$$

Die Gleichungen gelten einem Atom mit festem Kern von der Ladung $+Ze$ und einem Elektron der Masse m_0 und der Ladung $-e$. E ist die Hamiltonsche Funktion:

$$E = \frac{1}{2m_0}\mathfrak{p}^2 - \frac{Ze^2}{r}.$$

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **36**, 351, 1926.

Die Vektormatrix $\mathfrak{A}$ mit den Komponenten A_x, A_y, A_z ist analog zur klassischen Mechanik[1]) durch

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{Z e^3 m_0} \frac{1}{2} \{[\mathfrak{P}\,\mathfrak{p}] - [\mathfrak{p}\,\mathfrak{P}]\} + \frac{\mathfrak{r}}{r}$$

definiert, wo $\mathfrak{r}$ den Radiusvektor, $\mathfrak{p}$ den linearen Impuls und $\mathfrak{P}$ mit den Komponenten P_x, P_y, P_z den Drehimpuls bedeuten:

$$\mathfrak{P} = [\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}].$$

Pauli zeigt, daß $\mathfrak{A}$ mit dem zeitlichen Mittelwert $\bar{\mathfrak{r}}$ ebenso zusammenhängt wie in der klassischen Theorie:

$$\bar{\mathfrak{r}} = \frac{3}{2} \frac{Z e^2}{2|E|} \mathfrak{A}.$$

Durch die Einführung von:

$$\lambda = \sqrt{\frac{R h Z^2}{|E|}} \cdot A_x \text{ usw.} \qquad R = \frac{2\pi^2 e^4 m_0}{h^3}$$

$$\xi = \frac{2\pi}{h} \cdot P_x \text{ usw.}$$

ergibt sich:

$$\xi\eta - \eta\xi = i\zeta \text{ usw.,}^2) \tag{I'}$$

$$\lambda\xi = \xi\lambda \text{ usw.,} \tag{II'a}$$

$$\lambda\eta - \eta\lambda = \xi\mu - \mu\xi = i\nu \text{ usw.,} \tag{II'b}$$

$$\lambda\xi + \mu\eta + \nu\zeta = \xi\lambda + \eta\mu + \zeta\nu = 0, \tag{II'c}$$

$$\lambda\mu - \mu\lambda = i\zeta \text{ usw.} \tag{III'}$$

$$\frac{R h Z^2}{|E|} = \lambda^2 + \mu^2 + \nu^2 + \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + 1. \tag{IV'}$$

Aus (I'), (II'b) und (III') wird leicht gefolgert:

$$(\lambda + \xi)(\mu + \eta) - (\mu + \eta)(\lambda + \xi) = 2i(\nu + \zeta) \text{ usw.}$$

Wenn wir

$$\lambda + \xi = 2\alpha \text{ usw.}$$

setzen, erhalten wir ein Gleichungssystem von wohlbekanntem Typus:

$$\alpha\beta - \beta\alpha = i\gamma \text{ usw.,}$$

---

[1]) W. Pauli, l. c., u. W. Lenz, ZS. f. Phys. **24**, 197, 1924.

[2]) Herr Prof. O. Klein hat mich auf den interessanten Umstand hingewiesen, daß die Operatoren einer allgemeinen Lorentz-Transformation dieselben Beziehungen erfüllen wie die Größen λ, μ, ν, ξ, η, ζ.

das z. B. von Dirac[1]) behandelt worden ist. Dies zeigt, daß die Eigenwerte von $\alpha^2+\beta^2+\gamma^2$ in der Form $(n/2)^2-1/4$ geschrieben werden können, wo n eine ganze Zahl ($\neq 0$) bedeutet. Zufolge von (II'c) gilt:

$$\lambda^2+\mu^2+\nu^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2=4\,(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2).$$

Die Eigenwerte von $\lambda^2+\mu^2+\nu^2+\xi^2+\eta^2+\zeta^2$ sind also n^2-1 (n ganze Zahl, $\neq 0$), und wir erhalten somit das bekannte Resultat:

$$\frac{Rh\,Z^2}{|E|}=n^2,\quad |E|=\frac{Rh\,Z^2}{n^2}\,(R=c\cdot\text{Rydbergzahl}).$$

Herr Prof. O. Klein hat mich auf die oben behandelte Frage aufmerksam gemacht und hat mir gute Ratschläge gegeben, wofür ich ihm sehr dankbar bin.

---

[1]) P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford 1930, § 30.

Serien im Funkenspektrum des Radiums. Ra II.

Von **Ebbe Rasmussen** [1]) zur Zeit in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 1. September 1933.)

Mit Hilfe einer Hohlkathode wurde das Ra II-Spektrum im Gebiet von 11000 bis 1880 Å photographiert und ausgemessen. Die Analyse umfaßte 62 Linien und ergab als Resultat 36 Terme in einem alkaliähnlichen Termsystem. Ganz wie im Ba II-Spektrum ist der tiefste *D*-Term metastabil, während die *F*-Termreihe einen anomalen Verlauf zeigt. Der Grundterm wurde zu 81842,31 cm^{-1} und das Ionisierungspotential zu 10,099 Volt bestimmt.

Das Radiumspektrum war wegen des hohen Preises des Radiums bisher nur wenig bekannt. Die besten Untersuchungen rührten teils von Runge und Precht[2]) und teils von Exner und Haschek[3]) her und umfaßten Wellenlängenmessungen sowohl für Bogen- als auch für Funkenlinien im Gebiete von 6700 bis 2700 Å.

Die sieben stärksten Funkenlinien wurden von Runge und Precht auf Zeemaneffekt untersucht und dadurch als *PD*- und *PS*-Kombinationen gedeutet. Serien wurden nicht gefunden. Ein Versuch von Albertson[4]), in dem vorliegenden Linienmaterial mehrere Kombinationen zu finden, hat nur zu teilweise richtigen Resultaten geführt.

Um jetzt das Radiumspektrum näher zu untersuchen, konnte als Lichtquelle nur die Paschensche Hohlkathode in Betracht kommen, weil erstens diese Lichtquelle ermöglicht, das Spektrum von sehr geringen Stoffmengen zu erzeugen, und zweitens, weil man dann die Möglichkeit hat, das Radium nach dem Experiment wiederzugewinnen. Endlich gestattet diese Lichtquelle, durch geeignete Wahl vom Gasdruck, zwischen Bogen- und Funkenlinien zu unterscheiden. Diese Eigenschaft wurde ausgenutzt in einer vor kurzem erschienenen Arbeit[5]) über das Ba II-Spektrum, die als Voruntersuchung für diese Arbeit gedacht war.

In eine Hohlkathode aus Kohle in einer Heliumatmosphäre von 4 bis 5 mm Druck wurden ein Paar Milligramm $RaCl_2$ hineingebracht. Mit

---

[1]) Rockefeller Foundation Fellow.

[2]) C. Runge u. J. Precht, Ann. d. Phys. **14**, 418, 1904; Ber. Berl. Akad. 1904, S. 417.

[3]) F. Exner u. E. Haschek, Wiener Ber. **120**, 967, 1911.

[4]) W. Albertson, Phys. Rev. **39**, 385, 1932.

[5]) E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **83**, 404, 1933.

einer Stromstärke von 800 bis 1200 mA wurde das Spektrum photographiert und zwar im Gebiete von 7000 bis 3600 Å mit einem 1,5 m Hilger-Littrow-Glasspektrograph und im Gebiete von 3600 bis 2100 Å mit einem Schmidt & Haenschschen Quarzspektrograph, während das kurzwellige Gebiet 2100 bis 1880 mit einem kleinen Hilgerschen Quarzspektrograph E 3 untersucht wurde. Außerdem wurden langfristige Aufnahmen gemacht mit einem 4 m-Rowland-Gitter von 6000 bis 11000 Å, unter Verwendung von teils Agfa-Ultrarotplatten, teils Kodak-Xenocyaninplatten.

Das Radiumpräparat war nicht rein, sondern enthielt Spuren von folgenden Elementen: Na, K, Ba, Ca, Mg, Zn, Pb und Pt, das letzte rührt von einem Platintiegel her, in welchem das Präparat früher alkaligeschmolzen war. Die Linien von den Verunreinigungen konnten in mehreren Fällen als Normalen verwendet werden, waren jedoch oft unangenehm, wenn ein Zusammenfallen mit Ra II-Linien die Analyse erschwerte.

Als Normalen wurden He- und Cl II-Linien benutzt. Die Genauigkeit für die mit den Prismenspektrographen gemessenen Linien variierte von 0,1 Å bei 7000 Å bis 0,02 Å bei 3600 Å und beträgt im Quarzgebiet etwa 0,05 bis 0,02 Å, während im kurzwelligen Quarzgebiet 2200 bis 1880 Å nur eine Genauigkeit von etwa 0,1 Å erreicht werden konnte. Die mit dem Gitter gemessenen Linien im Rot sind ungefähr auf 0,01 Å genau; dasselbe gilt für die in höheren Ordnungen gemessenen sichtbaren und ultravioletten Linien.

Die Messungen zeigten gute Übereinstimmung mit den Messungen von Runge und Precht und besonders mit den von Exner und Haschek, obwohl in einzelnen Fällen Abweichungen bis zu 0,1 Å gefunden wurden. Für die Analyse wurden nur eigene Messungen verwendet. Alle die gefundenen Ra II-Linien sind zusammen mit den geschätzten Intensitäten in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Serienanalyse bestätigte die Einordnungen der stärksten Linien von Runge und Precht und ergab als Resultat ein System von Hauptserie, I. und II. Nebenserie, Bergmannserie, Über-Bergmannserie und verschiedenen Kombinationsserien, welche in der Tabelle 2 zusammengestellt sind, und die eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Seriensystem des Ba II-Spektrums zeigten.

In betreff Einzelheiten der verschiedenen Serien mögen folgende Bemerkungen genügen. Durch Verwendung der 2 P-Aufspaltung 4857 cm^{-1} gelang es, die I. und II. Nebenserie weiterzuführen bis zu so hohen Gliedern, als die benutzten Spektrographen gestatteten. Noch höhere Glieder sind

Tabelle 1.

Int.	λ	ν	Kombination	Bemerkungen
50	8019,70	12 465,87	$3D_{5/2} - 2P_{3/2}$	Gitter
5	7078,02	14 124,36	$3D_{3/2} - 2P_{3/2}$	Gitter
1	6920,11	14 446,66	$3P_{3/2} - 4S_{1/2}$	
10	6719,32	14 878,36	$4F_{7/2} - 5G$	Gitter
10	6593,34	15 162,64	$4F_{5/2} - 5G$	Gitter
1	6298,56	15 872,27	$3P_{3/2} - 6D_{3/2}$	
4	6247,16	16 002,85	$3P_{3/2} - 6D_{5/2}$	
1	6158,73	16 232,63	$3P_{1/2} - 4S_{1/2}$	
20	5813,63	17 196,20	$2P_{3/2} - 2S_{1/2}$	Gitter
4	5728,83	17 450,74	$4D_{5/2} - 6F_{7/2}$	
6	5661,73	17 657,56	$3P_{1/2} - 6D_{3/2}$	
3	5623,43	17 777,82	$4D_{3/2} - 6F_{5/2}$	
1	5323,09	18 780,87	$3P_{3/2} - 5S_{1/2}$	
3	5066,57	19 731,73	$3P_{3/2} - 7D_{5/2}$	
3	4997,26	20 005,40	$2S_{1/2} - 4P_{3/2}$	
10	4927,53	20 288,50	$4F_{7/2} - 6G$	
10	4859,41	20 572,90	$4F_{5/2} - 6G$	
100	4682,28	21 351,16	$1S_{1/2} - 2P_{1/2}$	Gitter
3	4663,52	21 437,05	$3P_{1/2} - 7D_{3/2}$	
30	4533,11	22 053,75	$2P_{1/2} - 2S_{1/2}$	Gitter
20	4436,27	22 535.15	$2P_{3/2} - 4D_{3/2}$	Gitter
100	4340,64	23 031.62	$2P_{3/2} - 4D_{5/2}$	Messung gestört durch H = 4340,47
8	4244,72	23 552,07	$4F_{7/2} - 7G$	
1	4220,24	23 688,69	$3P_{3/2} - 9D_{5/2}$	
2	4195,56	23 828,03	$3P_{1/2} - 8D_{3/2}$	
8	4194,09	23 836,38	$4F_{5/2} - 7G$	
5	3894,55	25 669,66	$4F_{7/2} - 8G$	
5	3851,90	25 953,88	$4F_{5/2} - 8G$	Messung gestört durch Cl II-Linie
200	3814,42	26 208,90	$1S_{1/2} - 2P_{3/2}$	Gitter
3	3686,16	27 120,81	$4F_{7/2} - 9G$	
100	3649,55	27 392,86	$2P_{1/2} - 4D_{3/2}$	Gitter
2	3550,2	28 159.4	$4F_{7/2} - 10G$	Nur mit Quarzspektrograph gemessen
2	3514,8	28 443,0	$4F_{5/2} - 10G$	
2	3456,2	28 925,2	$4F_{7/2} - 11G$	
2	3423,1	29 204.9	$4F_{5/2} - 11G$	
10	3033,44	32 956,31	$2P_{3/2} - 3S_{1/2}$	
6	2836,46	35 244,87	$3D_{5/2} - 4F_{5/2}$	Gitter
30	2813,76	35 529,20	$3D_{5/2} - 4F_{7/2}$	Gitter
10	2795,21	35 764,96	$2P_{3/2} - 5D_{5/2}$	Messung gestört durch Mg II = 2795,54
20	2708,96	36 903,60	$3D_{3/2} - 4F_{5/2}$	Gitter
10	2643,73	37 814,10	$2P_{1/2} - 3S_{1/2}$	
2	2595,15	38 521,91	$3D_{3/2} - 3P_{1/2}$	
8	2586,61	38 649,09	$3D_{5/2} - 3P_{3/2}$	

Int.	λ	ν	Kombination	Bemerkungen
4	2480,11	40 308,62	$3\,D_{3/2} - 3\,P_{3/2}$	
10	2475,50	40 383,68	$2\,P_{1/2} - 5\,D_{3/2}$	
8	2460,55	40 629,02	$2\,P_{3/2} - 4\,S_{1/2}$	
3	2377,10	42 055,21	$2\,P_{3/2} - 6\,D_{3/2}$	
8	2369,73	42 186,00	$2\,P_{3/2} - 6\,D_{5/2}$	
3	2223,3	44 964,1	$2\,P_{3/2} - 5\,S_{1/2}$	
2	2197,8	45 485,8	$2\,P_{1/2} - 4\,S_{1/2}$	
1	2181,1	45 834,0	$2\,P_{3/2} - 7\,D_{3/2}$	
4	2177,3	45 914,0	$2\,P_{3/2} - 7\,D_{5/2}$	
10	2169,9	46 070,6	$3\,D_{5/2} - 5\,F_{7/2}$	
5	2131,0	46 911,5	$2\,P_{1/2} - 6\,D_{3/2}$	
4	2107,6	47 432,2	$3\,D_{3/2} - 5\,F_{5/2}$	
2	2070,6	48 279,7	$2\,P_{3/2} - 8\,D_{5/2}$	
3	2012,75	49 667,2	$3\,D_{5/2} - 4\,P_{3/2}$	
2	2006,4	49 824,1	$2\,P_{1/2} - 5\,S_{1/2}$	
2	1976,0	50 607,2	$1\,S_{1/2} - 3\,P_{1/2}$	Von hier an λ_{vac}
4	1972,6	50 694,0	$2\,P_{1/2} - 7\,D_{3/2}$	
8	1908,7	52 391,7	$1\,S_{1/2} - 3\,P_{3/2}$	
5	1888,7	52 946,5	$3\,D_{5/2} - 6\,F_{7/2}$	

im Schumanngebiet zu suchen. Eine genauere Bestimmung der höheren D- und S-Terme ist auf andere Weise möglich und zwar durch die Kombinationen mit dem Term $3\,P$. Dadurch entstehen ähnlich wie im Ba II-Spektrum die beiden Kombinationsserien $3\,P - mS$ und $3\,P - mD$.

Wie auch im Ba II-Spektrum wurde hier eine Dublettserie gefunden, die als Über-Bergmannserie $4\,F - mG$ identifiziert werden konnte. Sowohl wegen der günstigen Lage dieser Serie im Sichtbaren als auch wegen des wasserstoffähnlichen Charakters der G-Terme wurde diese Serie für die Bestimmung der Grenze benutzt. Die beiden letzten Glieder konnten jedoch nur mit dem Quarzspektrographen gemessen werden und wurden deshalb für die Grenzbestimmung außer Betracht gelassen.

Während die Aufspaltungen der G-Terme unmeßbar klein sind, hat der Grenzterm $4\,F$ die anomal große Aufspaltung 284 cm^{-1}. Dieselbe Aufspaltung wurde auch zwischen den starken Linien 2836 und 2813 wiedergefunden, wodurch diese beiden Linien zusammen mit der starken Linie 2708 als erstes Glied der Bergmannserie aufzufassen sind, wie es auch von Albertson vermutet war. Das zweite und das dritte Glied der Bergmannserie konnten nur unvollständig beobachtet werden, und die folgenden Glieder sind wieder im Schumanngebiet zu suchen. Die Richtigkeit des dritten Gliedes konnte

jedoch durch die beiden Kombinationen $4\,D - 6\,F$ bestätigt werden. Die F-Termreihe ist von besonderem Interesse, weil die F-Terme in bezug auf die Aufspaltungen und den Verlauf der effektiven Quantenzahlen anomale Verhältnisse zeigen, ganz ähnlich, wie es in den Spektren von Ba II und Al II der Fall ist. Die günstige Lage der Über-Bergmannserie ist eben durch die anomal tiefe Lage der $4\,F$-Terme verursacht.

Tabelle 2.

Hauptserie $1\,S - m\,P$. Grenze: $1\,S = 81842{,}31$.

m		2	3	4
$S_{1/2}\ P_{1/2}$	λ	4 682,28	1 976,0	
	ν	21 351,16	50 607,2	
	$m\ P_{1/2}$	60 491,15	31 235,1	
$m\ P_{1/2}$		60 491,11	31 236,30	
n^*		2,6938	3,7487	
$S_{1/2}\ P_{3/2}$	λ	3 814,42	1 908,7	
	ν	26 208,90	52 391,7	
	$m\ P_{3/2}$	55 633,41	29 450,6	
$m\ P_{3/2}$		55 633,45	29 450,26	18 431,90
n^*		2,8059	3,8607	4,8800

I. Nebenserie $2\,P - m\,D$. Grenzen: $2\,P_{3/2} = 55633{,}45$, $2\,P_{1/2} = 60491{,}11$.

m		4	5	6	7	8	9
$P_{3/2}\ D_{3/2}$	λ	4 436,27	Fällt mit	2 377,10	2 181,1		
	ν	22 535,15	2813	42 055,21	45 834,0		
	$m\ D_{3/2}$	33 098,30	zusammen	13 578,24	9 799,5		
$P_{1/2}\ D_{3/2}$	λ	3 649,55	2 475,50	2 131,0	1 972,6		
	ν	27 392,86	40 383,68	46 911,5	50 694,0		
	$m\ D_{3/2}$	33 098,25	20 107,43	13 579,6	9 797,1		
$m\ D_{3/2}$		33 098,27	20 107,43	13 578,24	9 799,25	7 408,27	
n^*		3,6417	4,6723	5,6857	6,6928	7,6975	
$P_{3/2}\ D_{5/2}$	λ	4 340,64	2 795,21	2 369,73	2 177,3	2 070,6	
	ν	23 031,62	35 764,96	42 186,00	45 914,0	48 279,7	
	$m\ D_{5/2}$	32 601,83	19 868,49	13 447,45	9 719,5	7 353,8	
$m\ D_{5/2}$		32 601,83	19 868,49	13 447,45	9 718,53	7 353,8	5 761,57
n^*		3,6693	4,7003	5,7133	6,7206	7,7259	8,7284

II. Nebenserie $2\,P - m\,S$. Grenzen: $2\,P_{3/2} = 55633{,}45$, $2\,P_{1/2} = 60491{,}11$.

m		2	3	4	5	6
$P_{3/2}\,S_{1/2}$	λ	5 813,63	3 033,44	2 460,55	2 223,3	
	ν	17 196,20	32 956,31	40 629,02	44 964,1	
	$m\,S_{1/2}$	38 437,25	22 677,14	15 004,43	10 669,4	
$P_{1/2}\,S_{1/2}$	λ	4 533,11	2 643,73	2 197,8	2 006,4	
	ν	22 053,75	37 814,10	45 485,8	49 824,1	
	$m\,S_{1/2}$	38 437,36	22 677,01	15 005,3	10 667,0	
$m\,S_{1/2}$		38 437,30	22 677,08	15 004,43	10 669,39	
n^*		3,3793	4,3996	5,4087	6,4141	

Kombinationsserie $3\,D - m\,P$. Grenzen: $3\,D_{5/2} = 68099{,}20$, $3\,D_{3/2} = 69757{,}93$.

m		2	3	4
$D_{3/2}\,P_{3/2}$	λ	7 078,02	2 480,11	
	ν	14 124,36	40 308,62	
	$m\,P_{3/2}$	55 633,57	29 449,31	
$D_{5/2}\,P_{3/2}$	λ	8 019,70	2 586,61	2 012,75
	ν	12 465,87	38 649,09	49 667,2
	$m\,P_{3/2}$	55 633,33	29 450,11	18 432,0
$m\,P_{3/2}$		55 633,45	29 450,26	18 431,90
n^*		2,8059	3,8607	4,8800
$D_{3/2}\,P_{1/2}$	λ		2 595,15	
	ν		38 521,91	
	$m\,P_{1/2}$		31 236,02	
$m\,P_{1/2}$		60 491,11	31 236,30	
n^*		2,6938	3,7487	

Kombinationsserie $3\,P - m\,S$. Grenzen: $3\,P_{3/2} = 29450{,}26$, $3\,P_{1/2} = 31236{,}30$.

m		4	5	6
$P_{3/2}\,S_{1/2}$	λ	6 920,11	5 323,09	
	ν	14 446,66	18 780,87	
	$m\,S_{1/2}$	15 003,60	10 669,39	
$P_{1/2}\,S_{1/2}$	λ	6 158,73		
	ν	16 232,63		
	$m\,S_{1/2}$	15 003,67		
$m\,S_{1/2}$		15 004,43	10 669 39	
n^*		5,4087	6,4141	

Kombinationsserie $3P - mD$. Grenzen: $3P_{3/2} = 29450{,}26$, $3P_{1/2} = 31236{,}30$.

m		6	7	8	9	10
$P_{3/2}D_{3/2}$	λ	6 298,56				
	ν	15 872,27				
	$m\,D_{3/2}$	13 577,99				
$P_{1/2}D_{3/2}$	λ	5 661,73	4 663,52	4 195,56		
	ν	17 657,56	21 437,05	23 828,03		
	$m\,D_{3/2}$	13 578,74	9 799,25	7 408,27		
$m\,D_{3/2}$		13 578,24	9 799,25	7 408,27		
n^*		5.6857	6.6928	7,6975		
$P_{3/2}D_{5/2}$	λ	6 247,16	5 066.57	Fällt mit	4 220,24	
	ν	16 002.85	19 731,73	Ba II = 4524	23 688,69	
	$m\,D_{5/2}$	13 447,41	9 718,53	zusammen	5 761,57	
$m\,D_{5/2}$		13 447,45	9 718,53	7 353,8	5 761,57	
n^*		5,7133	6,7206	7,7259	8,7284	

Bergmannserie $3D - mF$. Grenzen: $3D_{5/2} = 68099{,}20$, $3D_{3/2} = 69757{,}93$.

m		4	5	6
$D_{3/2}F_{5/2}$	λ	2 836,46		
	ν	35 244,87		
	$m\,F_{5/2}$	32 854,33		
$D_{3/2}F_{5/2}$	λ	2 708,96	2 107,6	
	ν	36 903,60	47 432,2	
	$m\,F_{5/2}$	32 854,33	22 325,7	
$m\,F_{5/2}$		32 854,33	22 325,7	15 320,45
n^*		3,6552	4,4341	5,3527
$D_{5/2}F_{7/2}$	λ	2 813,76	2 169,9	1 888,7
	ν	35 529,20	46 070,6	52 946,5
	$m\,F_{7/2}$	32 570,00	22 028,6	15 152,7
$m\,F_{7/2}$		32 570,00	22 028,6	15 151,09
n^*		3,6711	4,4639	5,3825

Über-Bergmannserie $4F - mG$. Grenzen: $4F_{7/2} = 32570{,}00$, $4F_{5/2} = 32854{,}33$.

m		5	6	7	8	9	10	11
$F_{7/2}G$	λ	6 719,32	4 927,53	4 244,72	3 894,55	3 686,16	3 550,2	3 456,2
	ν	14 878.36	20 288,50	23 552,07	25 669,66	27 120,81	28 159,5	28 925,2
	$m\,G$	17 691,64	12 281,50	9 017,93	6 900,34	5 449,19	4 410,6	3 644,8
$F_{5/2}G$	λ	6 593,34	4 859,41	4 194,09	3 851,90		3 514,8	3 423,1
	ν	15 162,64	20 572,90	23 836,38	25 953,88		28 443,0	29 204,9
	$m\,G$	17 691,69	12 281,43	9 017,95	6 900,45		4 411.3	3 649,4
$m\,G$		17 691,66	12 281,46	9 017,94	6 900.40	5 449,19	4 411,0	3 647,1
n^*		4,9811	5,9783	6,9767	7,9757	8,9751	9,975	10,971

Kombinationsserie $4\,D - m\,F$. Grenzen: $4\,D_{5/2} = 32601{,}83$, $4\,D_{3/2} = 33098{,}27$.

m		5	6	7
$D_{5/2}\,F_{5/2}$	λ			
	ν			
	$m\,F_{5/2}$			
$D_{3/2}\,F_{5/2}$	λ		5 623,43	
	ν		17 777,82	
	$m\,F_{5/2}$		15 320,45	
$m\,F_{5/2}$		22 325,7	15 320,45	
n^*		4,4341	5,3527	
$D_{5/2}\,F_{7/2}$	λ		5 728,83	
	ν		17 450,74	
	$m\,F_{7/2}$		15 151,09	
$m\,F_{7/2}$		22 028,6	15 151,09	
n^*		4,4639	5,3825	

Tabelle 3.

$S_{1/2}$		$P_{1/2}$		$P_{3/2}$	
81 842,31	2,3159	60 491,11	2,6938	55 633,45	2,8059
38 437,30	3,3793	31 236,30	3,7487	29 450,26	3,8607
22 677,08	4,3996			18 431,90	4,8800
15 004,43	5,4087				
10 669,39	6,4141				

$D_{3/2}$		$D_{5/2}$	
69 757,93	2,5084	68 099,20	2,5388
33 098,27	3,6417	32 601,83	3,6693
20 107,43	4,6723	19 868,49	4,7003
13 578,24	5,6857	13 447,45	5,7133
9 799,25	6,6928	9 718,53	6,7206
7 408,27	7,6975	7 353,8	7,7259
		5 761,57	8,7284

$F_{5/2}$		$F_{7/2}$		$G_{7/2\,9/2}$	
32 854,33	3,6552	32 570,00	3,6711	17 691,66	4,9811
22 325,7	4,4341	22 028,6	4,4639	12 281,46	5,9783
15 320,45	5,3527	15 151,09	5,3825	9 017,94	6,9767
				6 900,40	7,9757
				5 449,19	8,9751
				4 411,0	9,975
				3 647,1	10,971

Der Grenzterm $3\,D$ der Bergmannserie ist wie auch in den anderen Erdalkalifunkenspektren metastabil und veranlaßt dadurch die große Intensität der Kombinationsserie $3\,D - m\,P$. Durch die Glieder dieser Serie konnten die P-Terme und damit alle übrigen Terme an die durch die Über-Bergmannserie berechnete Grenze angeschlossen werden. Der Term $3\,P$ konnte außerdem durch das zweite Glied der Hauptserie bestätigt werden.

In der Tabelle 3 sind sämtliche gefundenen Terme aufgeschrieben zusammen mit ihren effektiven Quantenzahlen, die unter Verwendung der Rydbergkonstante $R = 109736{,}84$ berechnet sind.

Hierdurch ist das Ra II-Spektrum im ähnlichen Umfang wie das Ba II-Spektrum analysiert. Als Grundterm wurde gefunden $1\,S = 81841{,}31\,\mathrm{cm}^{-1}$, was einem Ionisierungspotential von 10,099 Volt entspricht.

Außerdem wurde das ganze Ra I-Spektrum durchgemessen; die gefundenen Gesetzmäßigkeiten werden später veröffentlicht werden.

Diese Untersuchung ist in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Laboratorium des Präsidenten ausgeführt worden. Für viele wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Präsident Paschen herzlichst. Ebenso danke ich seinem Nachfolger, Herrn Präsident Stark bestens für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Laboratorium vollenden zu dürfen.

Berlin-Charlottenburg, August 1933.

Untersuchungen an der ersten negativen Gruppe von CO^+.

Von **Helmut Biskamp** in Darmstadt.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1933.)

Es wird ein Elektronenstoßrohr sehr großer Helligkeit beschrieben. Die mit diesem Rohr und mit Hochfrequenzanregung erhaltenen Aufnahmen in CO zeigen 22 neue Banden der ersten negativen Gruppe im Vakuumultraviolett. Es wird eine neue Kantenformel aufgestellt. Die Potentialkurven werden berechnet und die Dissoziationsprodukte diskutiert.

Die erste negative Gruppe von CO wurde in ihrem bisherigen Umfang von R. C. Johnson[1]) aufgefunden und von W. Jevons[2]) und Ch. M. Blackburn[3]) in ein Kantenschema eingeordnet. R. F. Schmid[4]) analysierte kürzlich die Rotationsstruktur der Banden 0—1, 0—2, 1—2, 1—3, 1—4, 2—4, 2—5, 3—5, 3—6 und 4—7. Fast gleichzeitig untersuchten D. Coster, H. H. Brons und H. Bulthuis[5]) die Rotationsstruktur der Banden 1—4, 2—4, 2—5, 3—5, 3—6 und 4—7. Die errechneten Rotationskonstanten stimmen in beiden Arbeiten im wesentlichen überein.

Da der Intensitätsabfall auf der violetten Seite des Bandensystems viel schneller erfolgt als auf der langwelligen, ist anzunehmen, daß dieser Abfall durch die in diesem Gebiet einsetzende Sauerstoffabsorption vorgetäuscht ist. Mit einem Vakuumspektrographen mußte es daher möglich sein, den zweiten Ast der Condonparabel zu erhalten. Nach Ermittlung der Rotationskonstanten, die sich durch die Veröffentlichung von R. F. Schmid und Coster, Brons und Bulthuis erübrigte, konnten dann die Potentialkurven berechnet werden und die Dissoziationsprodukte bestimmt werden.

Das 2 m-Gitter, mit dem die Aufnahmen gemacht werden sollten, war in dem in Frage kommenden Gebiet bereits sehr lichtschwach, so daß eine Lichtquelle großer Helligkeit konstruiert werden mußte. Nachdem sich die Anregung mittels Hohlkathode und Geißlerrohr als zu lichtschwach bzw. ungeeignet erwiesen hatte, wurden Versuche mit Elektronenstoßanregung unternommen. Nach zahlreichen Vorversuchen erhielt das Entladungsrohr folgende endgültige Form.

---

[1]) R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 343, 1925.
[2]) W. Jevons, Phil Mag. **47**, 586, 1924.
[3]) Ch. M. Blackburn, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 28, 1925.
[4]) R. F. Schmid, Phys. Rev. **41**, 182, 1932.
[5]) D. Coster, H. H. Brons u. H. Bulthuis, ZS. f. Phys. **79**, 787, 1932.

Das Rohr (Fig. 1) wurde wegen der hohen Belastung aus Metall gebaut. Mit Rücksicht auf die Kittstellen mußte das ganze Rohr mit Wasser gekühlt werden. Um die Kathode während des Betriebes beobachten zu können, war seitlich ein Rohrstutzen angelötet, der mit einer Glasscheibe abgeschlossen war. (In der Figur nicht gezeichnet.) Das vom eigentlichen Entladungsrohr getrennt gebaute Kühlgefäß für die Kathodendurchführungen trug gleichzeitig den Pumpstutzen C. Die Anode war ein Hohlzylinder, der aus Kupferrohren mit hart eingelöteten Böden zusammengesetzt war. Dieser war isoliert aufgekittet. Gegen den Spektrographen

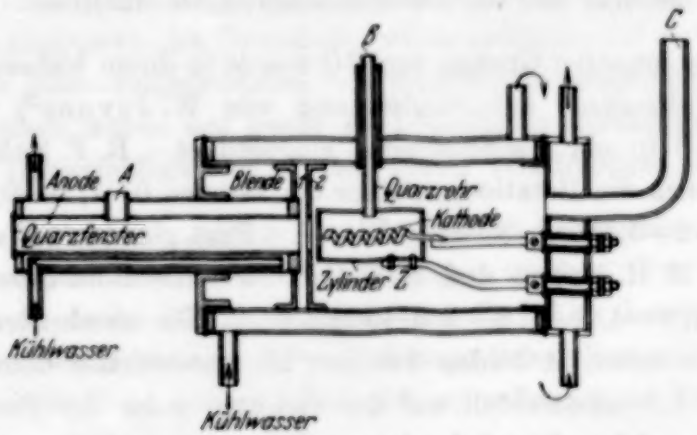

Fig. 1. Querschnitt des Elektronenstoßrohres.

war das Rohr mit einem dünnen Quarzplättchen abgeschlossen. Die Anode wurde vom übrigen Rohr getrennt gekühlt; eine kleine Zentrifugalpumpe pumpte pro Minute 1 Liter Wasser aus einem isoliert aufgestellten Vorratsgefäß hindurch.

Anode und Kathode waren voreinander angeordnet. Die Kathode wurde mit einem Zylinder Z aus Nickelblech umgeben, der schwach positiv gemacht wurde. Gegen die Anode hin wurde er abgeschlossen und mit einem schmalen Schlitz von 1×10 mm versehen. Der gesamte Emissionsstrom mußte durch diesen Schlitz hindurch, so daß sich eine hohe Stromdichte ausbildete. Bei Strömen von etwa 1 Ampere jedoch war die Feldverzerrung schon so groß, daß sich die Entladung außen um den Zylinder herum zur Anode zog. Um dies zu verhindern, wurden die Blenden 1 und 2 eingebaut, durch die der störende Teil des Anodenfeldes abgeschirmt wurde. Außerdem wurde der Elektronenstrahl durch ein Magnetfeld, das durch eine Striktionsspule von 700 Windungen (Feldstärke maximal 1000 Gauß) erzeugt wurde, schärfer gebündelt. Der Emissionsstrom wurde dann auf 18 bis 20 Ampere gesteigert. Die hiermit erzielte Helligkeit war so groß,

daß die Belichtungszeit bei dem verwendeten 2 m-Gitter nur noch einige Minuten im Höchstfall betrug.

Als Emissionsquellen wurden verschiedene Kathodenformen hergestellt und auf ihre Wirkungsweise untersucht. Als günstigste Form erwies sich ein Nickelband $2{,}5 \times 1\ mm^2$, das zu einer engen Spirale von 6 bis 7 Windungen aufgewickelt wurde. Als Ausgangsmaterial für das Oxyd wurde Strontium- und Bariumkarbonat verwendet. Die Karbonate wurden im Verhältnis 1 : 3 gemischt und mit Paraffinöl zu einem dünnen Brei angerührt. Dieser wurde auf die kalte Kathode aufgetragen, das Paraffinöl in der Flamme abgebrannt und dann die ganze Kathode bis zur Rotglut erhitzt, wodurch sich ein festhaftender Überzug bildete.

Nach dem Einsetzen und Evakuieren erfolgte die Formierung und Entgasung. Zunächst wurde an den Zylinder *Z* so lange Wechselspannung angelegt, bis der Emissionsstrom bei gleichmäßiger Emission der ganzen Kathodenoberfläche nur noch durch den Schutzwiderstand begrenzt war. Die weitere Formierung geschah dann mit Gleichstrom. Unter dauerndem Pumpen wurde der Emissionsstrom in dem Maße gesteigert, als der Gasdruck abnahm. Nach Erreichen des Höchststromes von 18 bis 20 Ampere blieb die Kathode noch so lange weiter in Betrieb, bis der Emissionsstrom von selbst wieder auf Null zusammenbrach. Die von der Kathode abgegebenen Gasmengen waren dann so gering geworden, daß sie nicht mehr in der Lage waren, die Raumladung zu kompensieren. Der Druck war dabei kleiner als 10^{-4} mm Hg. Der Formierungsprozeß dauerte je nach der aufgebrachten Oxydmenge 2 bis 5 Stunden. Der Heizstrom betrug 45 bis 48 Ampere und wurde einem Stromwandler entnommen, der über einen Regelwiderstand an das Wechselstromnetz angeschlossen war. Die Lebensdauer der Kathoden war, da sie unter den ungünstigsten Bedingungen betrieben wurden, nicht sehr hoch; sie betrug 20 bis 50 Stunden.

Das zu untersuchende Gas trat durch das Rohr *A* (Fig. 1) in den Anodenzylinder ein und wurde durch *C* wieder abgepumpt. Um die Möglichkeit zu haben, auch Gase anzuregen, in denen die Kathode ihre Emissionsfähigkeit infolge Inaktivierung der emittierenden Schicht verliert, war noch eine weitere Gaszufuhr durch das Rohr *B* vorgesehen, durch welches Argon oder Helium zugeleitet wurde. Der Druck wurde dabei so gewählt, daß er etwas höher war als der des zu untersuchenden Gases, so daß das die Emission beeinträchtigende Gas von der Kathode ferngehalten wurde.

Wie aus oben Gesagtem hervorgeht, ist es nicht in allen Fällen möglich, die Kathode zu betreiben. Solange es sich um gegen die Kathode inaktive Gase und Dämpfe handelt, bleibt ihr Emissionsvermögen erhalten. Hierzu

gehören: Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Quecksilberdampf, Wasserdampf und die Edelgase. Als sehr empfindlich dagegen zeigte sich die Kathode gegen Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen. Der Emissionsstrom ging stets in wenigen Sekunden bis auf Null zurück. Brannte die Kathode aber in einer Edelgasatmosphäre, so konnten auch Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen untersucht werden. Hierbei wurde natürlich das Linienspektrum des betreffenden Edelgases mit angeregt, was aber bei Untersuchung von Bandenspektren wenig stört.

Neben der Anregung mit dem Elektronenstoßrohr erwies sich Hochfrequenzanregung als geeignet, da bei ihr die erste negative Gruppe ebenfalls vollständig erschien. Für diese Zwecke stand ein 1 kW-Sender zur Verfügung, der auf einer Welle von 100 bis 125 m betrieben wurde. Das Entladungsrohr bestand aus einem 6 mm weiten Pyrexrohr mit Außenelektroden. Es wurde mit Heliumfüllung von 20 bis 25 mm und geringem CO-Zusatz gearbeitet. Während der Aufnahmen strömte dauernd neues Gas zu.

Der Spektrograph war ein in der Institutswerkstatt gebauter Vakuumgitterspektrograph mit einem 2 m-Konkavgitter, mit einer Dispersion von 8,784 Å/mm in erster Ordnung.

Schon die ersten Aufnahmen zeigten, daß das Spektrum wesentlich weiter ins Ultraviolett reichte, als bisher bekannt war. Es gelang, das Spektrum bis 1800 Å auszudehnen. Im ganzen wurden 22 neue Banden erhalten, die sich in das Kantenschema einordnen ließen, das in Tabelle 1 vollständig wiedergegeben ist. Die angegebenen Werte sind auf $\pm$ 0,05 Å sicher. Die Ausmessung erfolgte mit dem neuen Abbeschen Komparator von Zeiss.

Mit Hilfe der neuen Banden war es möglich, eine neue Kantenformel aufzustellen. Von $\lambda = 2400$ Å ab nach kürzeren Wellen wurden die von Johnson angegebenen Banden nachgemessen und die von seiner Formel stark abweichenden Werte verbessert. Es handelt sich hierbei um die Banden 1—0, 2—1, 2—2, 3—1 und 4—4. Nicht kontrolliert werden konnten die Banden 4—6 und 8—13, weil das vorhandene Plattenmaterial eine Ausmessung nicht zuließ.

Für die Kantenformel ergibt sich:

$$\nu(v', v'') = 45651{,}5 + (1695{,}6\, v' - 24{,}25\, v'^2) - (2196{,}0\, v'' - 15{,}12\, v''^2).$$

Die Differenz der gemessenen Bandkanten gegen die aus der Formel berechneten sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Man sieht, daß die Abweichungen mit Ausnahme der Banden mit $v' = 7$ nur gering sind.

Mit Hilfe der von R. F. Schmid angegebenen Rotationskonstanten für die beiden $^2\Sigma$-Zustände und der entsprechenden Werte von Coster, Brons und Bulthuis für den $^2\Pi$-Zustand wurden die Potentialkurven dieser drei Elektronenzustände nach Morse berechnet (Fig. 2). Bei allen drei Kurven ist nur $^1/_3$ bis höchstens die Hälfte der Schwingungsniveaus bekannt, so daß zur Berechnung der Dissoziationswärmen eine weite Extra-

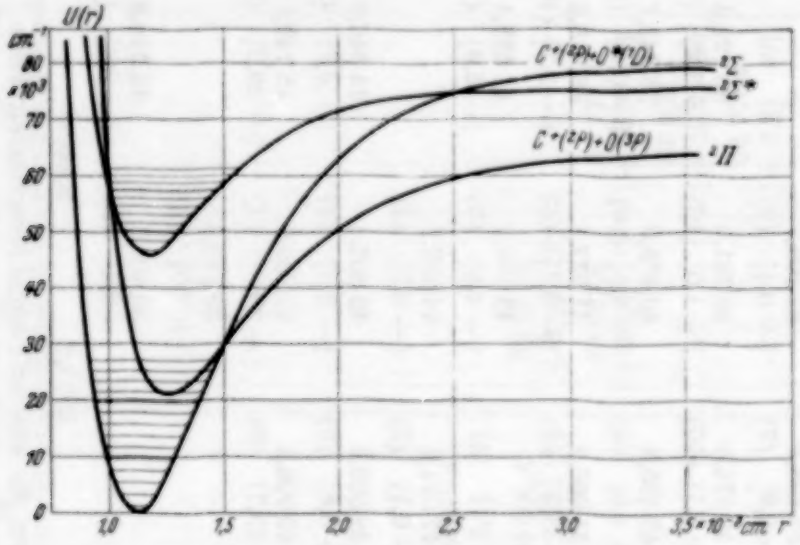

Fig. 2. Potentialkurven der drei Elektronenzustände von CO^+.

polation erforderlich wird. Die Differenz zwischen den Dissoziationswärmen der beiden $^2\Sigma$-Niveaus von etwa 0,5 Volt dürfte daher nicht reell sein; vielmehr ist anzunehmen, daß beide Niveaus einen gemeinsamen Endwert haben.

Für die Dissoziationswärmen erhält man in naher Übereinstimmung mit den Werten von Birge und Sponer[1]) für D' 29600 und für D'' 79700 cm^{-1}, entsprechend 3,7 bzw. 9,8 Volt.

Nimmt man als Dissoziationsprodukte des $^2\Pi$-Zustandes ein unangeregtes C^+-Atom, das sich im ^2P-Zustand befindet und ein unangeregtes O-Atom im ^3P-Zustand an, so ergeben sich für die $^2\Sigma$-Zustände ein unangeregtes C^+-Atom und ein angeregtes O-Atom im ^1D-Zustand. Die Anregungsspannung für das O-Atom ergibt sich aus den Potentialkurven zu 2,03 Volt, während sie nach den Tabellen von Bacher und Goudsmit[2]) zu 1,96 Volt bestimmt worden ist. Mit Rücksicht auf die geringe Genauigkeit, mit der sich die Dissoziationswärmen ermitteln lassen, ist dies eine sehr gute Über-

[1]) R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.
[2]) Bacher-Goudsmit, Atomic Energy States.

Tabelle 1.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6
0	45 651,5 [0,0] (10)	43 471,6 [− 1,0] (10)	41 319,8 [− 0,1] (8)	39 198,7 [− 0,8] (7)	37 109,7 [+ 0,4] (2)		
1	47 325,0 [+ 2,1] (8)	45 143,7 [+ 1,7] (5)	42 994,3 [+ 3,0] (9)	40 874,0 [+ 3,1] (10)	38 781,9 [+ 1,0] (10)	36 722,6 [+ 2,2] (7)	34 685,2 [− 5,8] (2)
2	48 948,9 [+ 3,2] (4)	46 763,0 [− 1,8] (6)	44 620,4 [+ 6,3] (4)	42 495,3 [+ 1,6] (6)	40 405,0 [+ 1,5] (10)	38 343,7 [+ 0,1] (8)	36 314,3 [+ 0,4] (6)
3		48 342,3 [+ 3,1] (1)	46 189,0 [+ 0,5] (5)	44 066,8 [− 1,3] (3)	41 977,1 [− 0,8] (5)	39 915,3 [− 2,7] (10)	37 885,3 [− 3,0] (8)
4		49 865,9 [+ 0,9] (0)	47 711,4 [− 2,9] (5)		43 499,2 [− 4,5] (3)	41 439,1 [− 4,4] (4)	39 439,2 [− 24,9] (1)
5			49 190,3 [− 1,4] (1)	47 071,2 [− 0,1] (3)	44 977,2 [− 3,9] (4)		
6			50 625,7 [+ 5,2] (0)	48 503,9 [+ 3,8] (3)	46 407,4 [− 2,5] (4)	44 346,3 [− 3,7] (2)	42 315,8 [− 4,5] (1)
7				49 906,2 [+ 25,7] (0)	47 809,6 [+ 29,3] (4)	45 749,6 [+ 29,2] (4)	
8		55 468,4* [− 4,5] (0)			49 140,6 [+ 7,5] (2)		45 025,6 [− 6,9] (0)
9			54 613,4* [+ 4,5] (0)		50 405,3 [− 0,2] (0)	48 344,8 [− 0,8] (1)	
$\Delta G(v'')$	2180,8	2150,3	2120,3	2093,2	2060,3	2031,8	1999,0

Die Zahlen in [ ] bedeuten die Differenz der gemessenen gegen die aus der Formel berechneten Werte. Die Zahlen in ( ) sind die Intensitäten. * die Banden 8—1 und 9—2 passen bezüglich ihrer Wellenlänge und Schwingungsdifferenz in das Kantenschema. Die Vermutung, daß es sich um Banden der vierten positiven Gruppe handelt, bestätigte sich nicht. Immerhin ist es denkbar, daß sie durch Verunreinigungen vorgetäuscht sind.

Tabelle 1.

v' \ v''	7	8	9	10	11	12	13	$\Delta G(v')$
0								1673,8
1								1624,6
2	34 316,7 [+ 2,7] (1)							1570,6
3	35 885,6 [− 3,2] (5)	33 916,5 [− 3,1] (1)						1523,3
4	37 408,9 [− 5,7] (7)	35 440,2 [− 5,2] (5)	33 500,5 [− 5,9] (2)					1478,0
5		36 917,4 [− 4,9] (3)	34 978,3 [− 5,5] (4)	33 070,4 [− 5,1] (2)				1432,8
6			36 417,8 [− 8,8] (1)	34 506,4 [− 2,5] (3)	32 627,4 [+ 2,0] (3)			1402,2
7					34 020,6 [+ 24,8] (1)	32 171,4 [+ 23,9] (2)		1331,0
8						33 500,5 [+ 11,2] (2)	31 709,6 [+ 38,3] (1)	1278,7
9	44 317,4 [+ 1,0] (1)					34 778,9 [+ 6,2] (0)		
10		43 584,8 [+ 2,8] (1)						
$\Delta G(v'')$	1999,0	1968,9	1939,4	1907,6	1879,0	1849,2	1790,3	

einstimmung. Die andere noch vorhandene Möglichkeit eines angeregten C^+-Atoms und eines unangeregten O-Atoms scheidet aus, weil die niedrigste Anregungsspannung für C^+ etwa 9,5 Volt beträgt.

Energetisch wäre schließlich noch Dissoziation der beiden $^2\Sigma$-Zustände in C- und O^+-Atome möglich; die Differenz der Dissoziationswärmen müßte dann aber 2,33 Volt betragen, während sie nur 2,03 Volt ist. Dieser Fall ist daher wesentlich weniger wahrscheinlich, was auch mit den Untersuchungen von E. Friedländer, H. Kallmann und B. Rosen[1]) übereinstimmt.

In Tabelle 1 sind gleichzeitig noch die Werte für $\Delta G\,(v')$ und $\Delta G\,(v'')$ mit angegeben. Auch hier zeigt sich wieder eine Abweichung vom sonst regelmäßigen Verlauf im Niveau $v' = 7$. Diese Abweichung ist im Mittel 26 cm^{-1}.

Nun ist bekannt, daß immer dann, wenn sich die Potentialkurven zweier Elektronenzustände schneiden und die für Prädissoziation gültigen Auswahlregeln erfüllt sind, mit einer Störung der Schwingungskonstanten zu rechnen ist [vgl. G. Herzberg[2])]. Wenn die Abweichungen im Niveau $v' = 7$ reell sind, müßte also die Potentialkurve des oberen $^2\Sigma$-Zustandes von der eines anderen geschnitten werden. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, schneidet die Potentialkurve des $^2\Pi$-Zustandes die des $^2\Sigma^*$-Zustandes in der Höhe des Niveaus $v' = 7$. Aus den Werten von Johnson konnte das Vorhandensein einer Störung nicht ohne weiteres gefolgert werden, da, wie oben erwähnt, eine ganze Reihe von Banden mit ähnlich großen Abweichungen vorhanden war.

Die von Johnson angegebenen Intensitäten stimmen, obwohl die Aufnahmen unter ganz ähnlichen Bedingungen gemacht wurden, nicht mit denen des Verfassers überein. Sie wurden daher neu bestimmt und sind ebenfalls in Tabelle 1 mit angegeben (in Klammern). Zu ihrer Ermittlung wurden auf mehreren verschieden stark belichteten Platten die absoluten Schwärzungen mit dem Registrierphotometer bestimmt. Von den gefundenen Werten wurde das Mittel genommen, um den nichtlinearen Verlauf der Schwärzungskurven auszugleichen. Die Intensität der Banden mit $\lambda > 2400$ Å wurden aus den weiter oben dargelegten Gründen nicht bestimmt und in der Tabelle hier die von Johnson mitgeteilten Werte eingesetzt. Die sich hieraus ergebende Condonparabel deckt sich mit der aus den Potentialkurven zu erwartenden.

---

[1]) E. Friedländer, H. Kallmann u. B. Rosen, Naturwissensch. **19**, 510, 1931.

[2]) G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturw. X, S. 266ff., 1931.

Coster, Brons und Bulthuis vermuten, daß die v-Numerierung der Banden nicht stimmt. Irgendwelche Anzeichen hierfür konnten nicht gefunden werden. Denn da die Intensität der 0—0-Bande 10 ist, müßte die folgende, wenn sie vorhanden wäre, noch eine recht erhebliche Intensität haben, müßte jedenfalls intensiver sein, als die schwächsten noch vorhandenen Banden. Da auch auf den stark überbelichteten Platten keine Anhaltspunkte gefunden wurden, muß die v-Numerierung als richtig angenommen werden.

Zusammenfassung. Es wird das Bandenspektrum von CO^+ mit einem sehr intensiven Elektronenstoßrohr und hochfrequent angeregt. Es werden 22 neue Banden der ersten negativen Gruppe im Vakuumultraviolett aufgefunden und eingeordnet. Eine neue Kantenformel wird angegeben. Die Schwingungsanalyse zeigt, daß das Niveau $v' = 7$ gestört ist. Die Potentialkurven der drei Zustände werden nach Morse berechnet. Hierbei ergibt sich als Ursache der Störung ein Schnitt der Potentialkurven des $^2\Sigma^+$-Zustandes mit der des $^2\Pi$-Zustandes. Die Dissoziationswärmen werden berechnet und die Dissoziationsprodukte diskutiert.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdozent Dr. G. Herzberg, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und sie mit ständigem Interesse verfolgte, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rau, der mir die Mittel seines Institutes bereitwilligst zur Verfügung stellte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1933.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 30.)

Experimenteller Nachweis des Einsteinschen Strahlungsrückstoßes.

Von **R. Frisch** in Hamburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1933.)

Ein langer dünner Strahl von Na-Atomen wird mit Resonanzlicht bestrahlt; die Ablenkung der Atome infolge der Impulsübertragung bei der Absorption und Emission wird nachgewiesen.

Schon vor langer Zeit hat O. Stern darauf hingewiesen[1]), daß die Molekularstrahlmethode die Möglichkeit gibt, den Strahlungsrückstoß, also den Rückstoß, den ein Atom bei Emission eines Lichtquants erfährt, direkt nachzuweisen. Über derartige Versuche soll im folgenden kurz berichtet werden.

Der Impuls eines Lichtquants von der Frequenz ν beträgt $h\nu/c$ (h = Plancksches Wirkungsquantum, c = Lichtgeschwindigkeit). Infolge des Impulssatzes erhält ein Atom, das ein solches Lichtquant emittiert, einen Rückstoßimpuls der gleichen Größe. Da die Masse des Atoms sehr groß ist (verglichen mit der „Masse" $h\nu/c^2$ des Lichtquants), so entspricht dem eine sehr kleine Geschwindigkeit. Die Versuche wurden mit Natriumatomen und mit Licht der D-Linien ($\lambda = 5890$ und 5896 Å) ausgeführt. Die Rückstoßgeschwindigkeit errechnet sich dabei zu $v_R = h\nu/m_{Na} \cdot c = 2{,}93$ cm/sec.

Das ist sehr wenig im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Atome im Strahl, die im Mittel etwa $9 \cdot 10^4$ cm/sec beträgt. Ein Atom, das den Rückstoß senkrecht zur Strahlrichtung erfährt, wird um einen Winkel von $2{,}93/9 \cdot 10^4 = \sim 3 \cdot 10^{-5}$, also nur um etwa 6 Sekunden abgelenkt. Um derartig kleine Ablenkungen nachweisen zu können, mußte ein sehr langer und schmaler Strahl benutzt werden. Die Technik der Herstellung derartiger Strahlen ist in den letzten Jahren im hiesigen Institut entwickelt worden[2]).

---

[1]) U. z. M. Nr. 1, O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 751, 1926.
[2]) U. z. M. Nr. 2, F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 764, 1926 u. ff.

Prinzip der Anordnung. Aus dem Ofenspalt (siehe Fig. 1) treten die Na-Atome aus; durch den Abbildespalt wird der eigentliche Strahl ausgeblendet. Zur Messung des Strahles dient in der üblichen Weise ein glühender Wolframdraht[1]), der quer durch den Strahl verschoben werden kann, um die Intensitätsverteilung im Strahl (die „Form" des Strahles) zu messen.

Wird nun ein Teil der Atome dicht hinter dem Abbildespalt angeregt, so werden diese Atome bei der Emission des Lichtquants Rückstöße nach

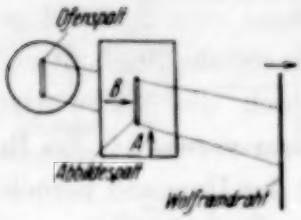

Fig. 1.
Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

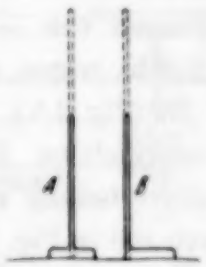

Fig. 2.
Beeinflussung eines unendlich schmalen Strahles
A) durch Hochkantbeleuchtung,
B) durch Querbeleuchtung.
(Gestrichelt: Strahlform ohne Beleuchtung, ausgezogen: Strahlform mit Beleuchtung.)

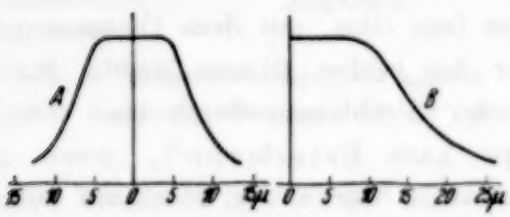

Fig. 3.
Intensitätsverteilung der abgelenkten Atome mit Berücksichtigung der Maxwellverteilung
A) bei Hochkantbeleuchtung, B) bei Querbeleuchtung.

allen möglichen Richtungen erfahren; der Strahl wird verbreitert. Der Nachweis dieser Verbreiterung kann als experimenteller Nachweis des Einsteinschen Strahlungsrückstoßes angesehen werden.

Die Anregung erfolgte durch Einstrahlung von *D*-Licht aus einer Na-Lampe. Bei der Absorption eines Lichtquants bekommt ein Na-Atom natürlich den gleichen Impuls wie bei der Emission. Das stört aber nicht

[1]) J. B. Taylor, ZS. f. Phys. **57**, 242, 1929.

weiter, wenn man die Einstrahlung „hochkant" erfolgen läßt (siehe Fig. 1, Pfeil *A*); denn dann werden die Atome bei der Absorption nur in der Spaltebene abgelenkt, was wegen der relativ großen Länge der Spalte gar keine Rolle spielt. Strahlt man dagegen „quer" ein, so erfolgt diese Ablenkung senkrecht zur Spaltebene; der Strahl wird also nicht nur verbreitert, sondern auch im Sinne des Lichteinfalles verschoben.

Quantitatives. Hätten alle Atome im Strahl die gleiche Geschwindigkeit v, so wäre die maximale Ablenkung $s_v = l \cdot v_R/v$ (l = Länge des Strahls). Nimmt man an, daß die Emission kugelsymmetrisch erfolgt, so kommen alle Ablenkungen von $+ s_v$ bis $- s_v$ gleich häufig vor; bei unendlich schmalem Strahl zeigen die abgelenkten Atome eine rechteckige Intensitätsverteilung (Fig. 2A). Bei Anregung durch seitliche Beleuchtung kommt noch die Verschiebung dazu (Fig. 2B). Durch die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung wird die Rechtecksform verwischt; die Rechnung ergibt Kurven wie in Fig. 3 gezeigt. Dabei ist der Umstand berücksichtigt, daß die langsamen Atome länger in der beleuchteten Zone verweilen und daher mit größerer Wahrscheinlichkeit angeregt werden.

Beschreibung des Apparats (vgl. Fig. 4).

Das *Gehäuse* bestand wie üblich aus dem *Ofenraum* (aus Messing) und dem *Strahlraum* (aus Glas, mit dem Ofenraum durch Piceinkittung verbunden). Jeder der beiden Räume wurde durch eine Diffusionspumpe evakuiert; der Strahlraum durch eine mit Butylphthalat betriebene Glaspumpe nach Estermann[1]), deren Auspuffstutzen mit dem Ofenraum verbunden wurde, der Ofenraum durch eine Gaedesche Stahlpumpe (Sauggeschwindigkeit mit Pumpleitung in beiden Fällen etwa 1 Liter/sec). In dem relativ hohen Druck (einige 10^{-5} mm, Gasabgabe des Ofens) im Ofenraum lief der Strahl nur etwa 6 cm; dann gelangte er durch den Vorspalt in den Strahlraum, in dem der Druck etwa zehnmal niedriger war; das war wesentlich, denn in dem Strahlraum mußte der Strahl etwa 54 cm laufen.

Der *Ofen* bestand aus einem ausgedrehten Zylinder aus Eisen, der vorn ein kleines Loch hatte, vor das die Spaltbacken aufgeschraubt wurden

[1]) I. Estermann u. H. T. Byck, Rev. Scient. Instr. **3**, 482, 1932. Für die Überlassung der von ihm selbst hergestellten Pumpe sei Herrn Estermann auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

(Spaltbreite etwa 0,01 mm, Spalthöhe 2 mm); hinten wurde er durch einen Deckel mit Kupferringdichtung verschlossen. Zwei Wolframwendeln dienten zur Heizung (etwa 20 Watt), ein Thermoelement (Kupfer-Konstantan) zur Temperaturkontrolle. Der Ofen wurde von einem weiten dünnwandigen Neusilberrohr gehalten, das ihn umschloß und als Strahlungsschutz diente; dieses Rohr war in den Ofenträger eingeschraubt. Der Ofenträger wurde hinten durch einen Schliff verschlossen; vorn hatte er einen abgedrehten Flansch, mit dem er mittels Fett auf dem Ofenraum

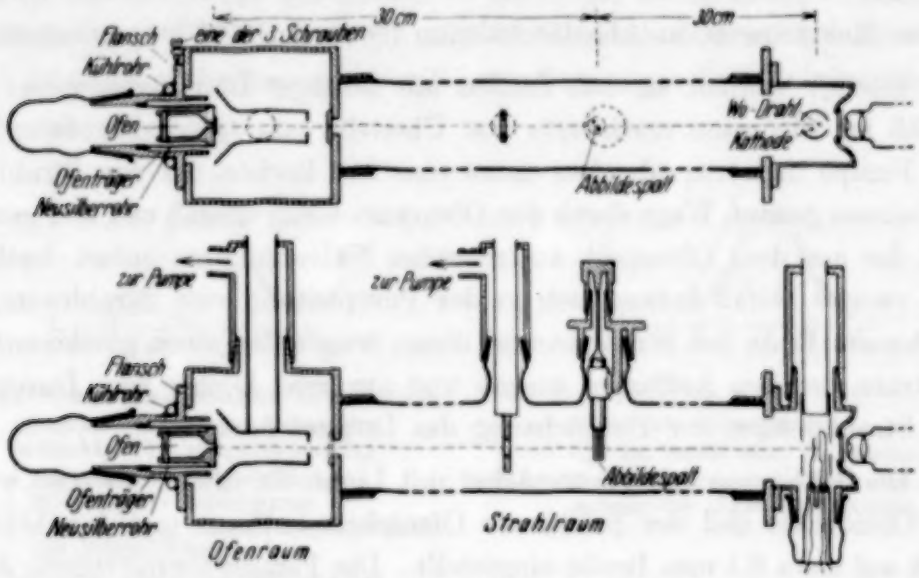

Fig. 4. Längsschnitt durch den Apparat
unten: in der Spaltebene (vertikal), oben: senkrecht zur Spaltebene (horizontal).

aufgesetzt wurde; dort konnte er gedreht und verschoben und durch drei Schrauben in jeder Stellung festgehalten werden. Ein wasserdurchströmtes Kühlrohr am Ofenträger sorgte für Wärmeabfuhr.

Der *Vorspalt* war relativ breit (0,1 mm) und hoch (6 mm); zur Erhöhung des Strömungswiderstandes war er kanalförmig ausgebildet, mit 1 mm Kanallänge. Vor dem Vorspalt stand eine elektromagnetisch zu bewegende Klappe zum Absperren des Strahles.

Der *Abbildespalt* wurde von zwei parallelen zylindrischen Stiften gebildet und konnte durch Verdrehen schmäler und breiter gestellt, sowie durch Drehen des großen Schliffes seitlich verschoben werden.

Der *Auffänger* war ein thorfreier Wolframdraht von 0,01 mm Dicke, der auf schwache Rotglut geheizt wurde. Zum Auffangen der Ionen diente nicht wie bisher eine den Draht umgebende zylindrische Elektrode, sondern

nur ein kleiner Drahtstift; das erwies sich als hinreichend bei den kleinen Strömen und 20 Volt Saugspannung. Der Wolframdraht saß in bekannter Weise etwas exzentrisch an einem Schliff, parallel zu dessen Achse, und konnte durch Drehen dieses Schliffes durch den Strahl hindurchbewegt werden. Seine Lage wurde durch ein Mikroskop mit Okularskale direkt beobachtet und auf etwa 2 μ genau abgelesen. Der Auffängerschliff saß an dem Auffängerträger, der ebenso wie der Ofenträger durch einen gefetteten Flansch justierbar mit dem Apparat verbunden wurde.

Der *Auffängerstrom* (10^{-10} bis 10^{-12} Ampere) wurde mit einem Lindemann-Elektrometer in Ableiteschaltung (etwa $3 \cdot 10^{10}$ Ohm) gemessen.

Dämpfe wurden an drei Stellen mit flüssiger Luft ausgefroren: Ein Gefäß im Ofenraum erschwerte den Übertritt von Quecksilberdampf aus der Pumpe und trug überdies unten eine Art Becher, der den Strahl fast auf seinem ganzen Wege durch den Ofenraum völlig umgab und den größten Teil der aus dem Ofenspalt austretenden Natriumatome sofort festhielt. Ein zweites Gefäß befand sich in der Pumpleitung zum Strahlraum, ein drittes am Ende des Strahlraumes; dieses trug unten einen glockenartigen Fortsatz, der den Auffänger umgab und nur zwei Löcher zum Durchtritt des Strahles bzw. zur Beobachtung des Drahtes hatte.

Die *Justierung* erfolgte zunächst mit Licht. Zu diesem Zwecke wurde der Ofendeckel und der Schliff am Ofenträger entfernt und der Abbildespalt auf etwa 0,1 mm Breite eingestellt. Die Feinjustierung wurde dann, wie üblich, mit den Molekularstrahlen selbst vorgenommen. Nach jedem Versuche wurde der Ofen mit Alkohol gereinigt und dann einen Tag lang bei 500° im Vakuum ausgeheizt, um ihn zu entgasen. Das *Natrium* wurde ebenfalls im Vakuum geschmolzen und in kleine Glaskugeln gefüllt und dort fast auf Rotglut erhitzt, dann abgeschmolzen; eine solche Kugel wurde, nach Abbrechen der Spitze, in den Ofen getan.

Zur *Anregung* der Strahlatome diente eine Natrium-Kleinlampe von Osram, das ist eine Na-Edelgaslampe mit zwei Glühkathoden (für Wechselstrom) nach Pirani. Sie wurde mit einem Kondensor in natürlicher Größe auf den Strahl abgebildet, bei einem Öffnungswinkel von etwa 1 : 1,5. In einem Vorversuch wurde eine Resonanzlampe (evakuierte Glaskugel mit etwas Na) in den Strahlenkegel gebracht; die Helligkeit der Resonanz wurde ganz roh photometriert, die Dichte des Na-Dampfes aus der Temperatur entnommen; daraus wurde berechnet, daß ein Atom etwa 5000 mal in der Sekunde angeregt wird, also einmal in $2 \cdot 10^{-4}$ sec. Da ein Strahlatom in dieser Zeit etwa 20 cm zurücklegt, die beleuchtete Strecke aber

nur 6 cm lang war (entsprechend der Länge der Na-Lampe), sollte etwa ein Drittel der Atome angeregt werden.

Ergebnisse.

1. Seitliche Beleuchtung. Nachdem der Strahl richtig justiert, d. h. auf größte Intensität und geringste Breite eingestellt war, wurde der eigentliche Versuch in folgender Weise ausgeführt: Der Auffänger wurde in kleinen Schritten (etwa 0,01 mm) durch den Strahl hindurchbewegt. In jeder Stellung wurde erstens die Intensität gemessen, zweitens ihre Änderung bei Beleuchten des Strahles. Fig. 5 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung. Durch Addition der Ordinaten beider Kurven findet man die dem beleuchteten

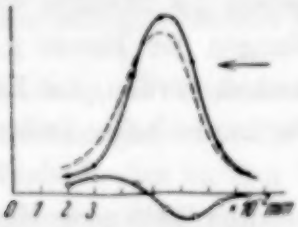

Fig. 5. Versuch mit seitlicher Beleuchtung.
Abszisse: Stellung des Auffängers.
Ordinate: Elektrometerausschlag.
—●— Intensität ohne Beleuchtung.
—○— Wirkung der Beleuchtung.
- - - - Summe dieser beiden, also Intensität mit Beleuchtung.
Der Pfeil deutet die Richtung des Lichteinfalls an.

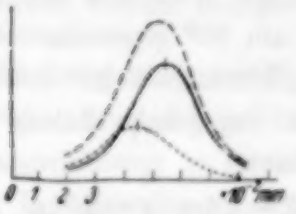

Fig. 6.
- - - - Strahl mit Beleuchtung.
—— $^2/_3$ vom Strahl ohne Beleuchtung.
..... Differenz dieser beiden, also Verteilung der abgelenkten Atome.

Strahl entsprechende Kurve. Man sieht, daß tatsächlich der Strahl im Sinne des Lichteinfalles etwas verschoben wird. Nimmt man an, daß entsprechend dem Vorversuch ein Drittel der Atome angeregt wird und zieht demgemäß von dem verschobenen Strahl den unverschobenen Anteil gleich zwei Drittel des ursprünglichen Strahles ab, so findet man die Intensitätsverteilung der abgelenkten Atome (Fig. 6); sie sind, wie erwartet, im Mittel um 0,01 mm abgelenkt.

2. Hochkantbeleuchtung. Die erwartete Verbreiterung des Strahles konnte nachgewiesen werden; der Effekt war aber so klein, daß genaue Messungen in der kurzen dafür zur Verfügung stehenden Zeit nicht durchgeführt werden konnten. Die Abnahme der Intensität im Maximum des Strahles betrug nur etwa 2%, die entsprechende Zunahme an den beiden Strahlrändern war absolut genommen noch kleiner. Eine Überschlagsrechnung, bei der sowohl die Strahlform als auch die „Verbreiterungs-

funktion" (Fig. 3A) durch passende Gaußsche Fehlerkurven approximiert wurden, lieferte 2,5% für die Abnahme, also hinreichende Übereinstimmung.

Auf einen Einwand muß noch kurz eingegangen werden. Man könnte nämlich sagen, daß aus der Verbreiterung des Strahles noch nicht notwendig die Existenz des Strahlungs*rückstoßes* (bei der *Emission*) folgt, da infolge der endlichen Öffnung des zur Anregung benutzten Lichtbündels die Atome bereits bei der Absorption verschiedene Impulse bekommen, der Strahl also etwas verbreitert wird. Darauf ist folgendes zu erwidern: Erstens ist dieser Effekt nur etwa ein Drittel des Rückstoßeffektes; es wurde aber (siehe vorigen Absatz) ein Effekt nahezu in der Größe des vollen Rückstoßeffektes gefunden. Zweitens wurde folgender Kontrollversuch gemacht: vor den Kondensor der Na-Lampe wurde eine rechteckige Blende gesetzt; die Abnahme der Intensität im Maximum des Strahles wurde bei zwei um 90^0 gegeneinander verdrehten Stellungen der Blende gemessen. Der „Öffnungseffekt" müßte dabei stark geändert werden, der Rückstoßeffekt dagegen praktisch nicht. Tatsächlich wurde *keine* Änderung beobachtet.

Es wäre zweifellos möglich gewesen, durch genauere Messungen, eventuell mit noch schmäleren Strahlen, wesentlich sauberere und einwandfreiere Ergebnisse zu erhalten, doch mußten die Versuche aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden.

(Mitteilung Nr. 23 aus dem Elektrotechnischen Institut der Tungchi-Universität, Woosung.)

Über einen Gleichrichteffekt bei festen Isolierstoffen.

Von **P. Böning** in Woosung, China.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1933.)

Ein Ohmscher Widerstand und ein Kondensator mit festem Isolierstoff sind parallelgeschaltet. Die Mitte des Widerstandes ist mit der Mitte des Isolierstoffs (Sonde) durch eine Brücke leitend verbunden. Wird eine *Wechselspannung* an die Anordnung gelegt, so fließt in der Brücke *Gleichstrom*. Es wird eine Theorie dieser Erscheinung entwickelt und ihre Gültigkeit durch Versuch nachgewiesen.

Einleitung. W. Hubmann[1]) hat kürzlich bei Gelegenheit der Messung der Querleitfähigkeit von Dielektriken (Glas) festgestellt, daß beim Anlegen eines Wechselfeldes an den Isolator in der Längsrichtung in einem *quer* dazu angelegten Meßkreis Gleichstrom auftrat. Im folgenden wird gezeigt werden, daß dieser Effekt auf Grund bereits bekannter Erscheinungen erklärt und durch einfache Versuche nachgewiesen werden kann.

Theorie. In einem Kondensator mit planparallelen Elektroden und festem Isolierstoff ist die Spannungsverteilung beim Anlegen einer Gleichspannung nicht linear. Dies folgt aus der Theorie der Ionenadsorption an den inneren Grenzflächen der Isolierstoffe[2]). Je nach der Art des Stoffes, der Zahl und dem Vorzeichen der „Grenzionen" und der Höhe der Spannung ergeben sich verschiedene Möglichkeiten. Auf Grund zahlreicher Messungen an organischen und anorganischen, kolloidalen und kristallinen Isolierstoffen kann der Charakter der Spannungsverteilung etwa durch die Kurve II in Fig. 1 dargestellt werden[3]). Die Spannungsverteilung weicht also in dem Sinne von der linearen (I) ab, daß an der Anode ein höheres Spannungsgefälle herrscht, als im übrigen Stoff. Die Abweichung ist nicht im ersten Augenblick des Anlegens der Spannung vorhanden, stellt sich aber — wiederum je nach der Art des Stoffs und der angelegten Spannung verschieden schnell — im Lauf der Zeit ein. Bei manchen Stoffen spielt sich der Vorgang schon bei Raumtemperatur in Bruchteilen von Sekunden

[1]) W. Hubmann, ZS. f. Phys. **80**, 252, 1933.
[2]) P. Böning, ebenda **56**, 446, 1929 (Grundvorstellungen).
[3]) P. Böning, Mitteilungen aus den Technischen Instituten der Staatlichen Tungchi-Universität, Woosung, Heft 5, 1932.

ab, bei anderen kann er durch Temperaturerhöhung außerordentlich beschleunigt werden. Damit ist die Voraussetzung erfüllt, daß sich auch bei *Wechsel*spannung von 50 Hertz eine ungleichmäßige Spannungsverteilung einstellt, wobei abwechselnd das hohe Gefälle an der einen und anderen Elektrode auftritt (Fig. 1, Kurve II'). Verbindet man nun die Mitte des Isolierstoffs (*b*, bei *d*/2) vermittelst einer Sonde mit der Mitte (*a*) eines Parallelwiderstandes, längs dem das Spannungsgefälle konstant ist, so

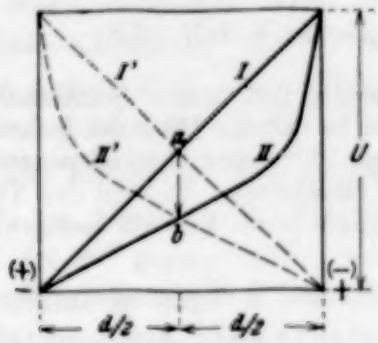

Fig. 1.

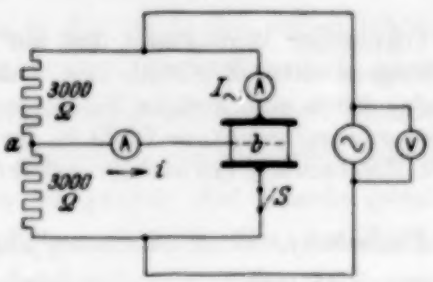

Fig. 2.

ergibt sich zwischen *a* und *b* stets eine Spannungsdifferenz in dem Sinne, daß von *a* nach *b* ein Strom (*i*) gleicher Richtung fließt (Fig. 2).

Andere Voraussetzungen. a) Haben die Grenzionen ein anderes Vorzeichen, so ist auch die Richtung des Stromes in der Brücke umgekehrt.

b) Bei Stoffen wie Marmor, Speckstein, Schiefer wurde beobachtet, daß beim ersten Anschalten der Gleichspannung das hohe Spannungsgefälle zuerst auf der Kathodenseite lag und erst allmählich nach der Anode hinüberwanderte (Ionenstauung). Dann ist zunächst eine andere Stromrichtung in der Brücke vorhanden als später.

c) Es kann daher vorkommen — bei sichelförmiger, symmetrischer Spannungsverteilung —, daß der Brückenstrom Null wird. [Kurve II schneidet I in der Mitte, *a* und *b* (Fig. 1) fallen zusammen.]

d) Stoffe wie Steinsalz[1]), Seignettesalz[2]), Silit[3]) weisen bei Raumtemperatur eine lineare Spannungsverteilung auf, sofern sie homogen sind. Andererseits weichen sie in anderer Hinsicht, z. B. inbezug auf Rückspannung, Rückstrom, scheinbare Dielektrizitätskonstante u. a., nicht vom Verhalten

[1]) D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1924; J. Gingold, ebenda **50**, 633, 1928.

[2]) P. Kobeko u. J. Kurtschatov, ZS. f. Phys. **66**, 192, 1931.

[3]) Bei Silit liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Kristallen: ionendurchlässige Tonschichten wechseln ab mit ionenundurchlässigen Graphitblättchen.

der anderen Isolierstoffe ab. Verfasser sieht den Grund hierfür darin, daß sie sich schichtweise aufbauen, wie ein Mauerwerk. Auf eine Schicht Bausteine aus nichtleitenden Kristallen folgt eine Schicht (Mörtel) aus demselben Stoff, aber in kolloidaler Form. In dieser spielen sich die gleichen Vorgänge ab wie in den anderen Isolierstoffen, d. h. es bildet sich auch eine ungleichmäßige Spannungsverteilung in ihr aus. Aber bei der außerordentlich großen Zahl der Schichten erscheint die — an sich stufenförmige — makroskopisch gemessene Spannungsverteilung längs des ganzen Stoffs linear.

Versuche. An einer Reihe von Stoffen wurde die Theorie geprüft. Da zur Zeit nur ein Zeigergalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-6}$ A/Sklt. zur Verfügung stand, so kamen nur solche Stoffe in Frage, deren Isolationswert nicht allzuhoch lag, also Speckstein, Schiefer, Marmor. Als Sonden wurden Kupferdrähte benutzt, die um die Mitte der Prüflinge von 60 mm Durchmesser und 10 bis 15 mm Dicke gelegt wurden. Verwendet wurde auch folgende Anordnung: zwei Platten aus Marmor, dazwischen eine Scheibe feuchten Fließpapiers als Anschluß für die Sonde. Die Elektrodenflächen der Stoffe waren graphitiert. Parallel lagen Drahtwiderstände von $2 \cdot 3000$ Ohm Widerstand. Die Spannung war 250 Volt eff. bei 50 Hertz.

In allen Fällen konnte der Effekt im Sinne der Theorie beobachtet werden; er war aber so klein ($^1/_2$ Sklt.), daß es erwünscht schien, noch einen weiteren Versuch mit einem Stoff größerer Leitfähigkeit zu machen. Hierfür bot sich die feste Seife, die auch früher schon als geeignetes Studienobjekt für die Untersuchung von Isolierstofffragen gedient hat[1]). Es wurde gewöhnliche Haushaltsblockseife verwendet, die sich noch gut, ohne zu bröckeln, schneiden ließ. Die Abmessungen waren: $d = 35$ mm, $q = 40 \cdot 50$ mm^2. Wie auch bei früheren Untersuchungen bestanden die Elektroden aus Kohle, die gut an den Stoff angepreßt bzw. aufgerieben wurden. Metallelektroden kamen wegen der Bildung von Schichten aus Reaktionsprodukten nicht in Frage. Aus demselben Grunde wurde auch eine Sonde aus Graphit (Bleistiftmine) benutzt. Sie wurde in der Mitte ($d/2$) durch den Stoff gebohrt, so daß sie ihn fast ganz durchdrang.

Der Parallelwiderstand war wieder $2 \cdot 3000$ Ohm. Als Anzeigeinstrument (i) konnte in diesem Fall ein Präzisionsmilliamperemeter (10 Ω) an Stelle des Galvanometers verwendet werden. Der Wechselstromkreis enthielt ebenfalls einen Strommesser ($J\sim$).

[1]) P. Böning, Tungchi-Mitteilungen, Heft 2, 1931; Heft 9, 1933.

Beim Einschalten der Wechselspannung (50 Hertz) wurden folgende Beobachtungen gemacht (Fig. 3):

a) Bei 25 Volt eff. ergab sich eine Anfangsstromstärke $J_{\sim} = 18\ 10^{-2}$ Amp.; sie sank dann im Verlaufe von etwa 25 Sekunden auf einen sehr kleinen Wert, der konstant blieb.

b) Das Brückeninstrument zeigte dabei im ersten Augenblick einen negativen Ausschlag, der aber stetig in den positiven überging und nach ebenfalls 25 Sekunden den konstanten Wert $i = 17 \cdot 10^{-4}$ Amp. annahm.

c) Nach kurzer Unterbrechung des Wechselstroms ergab sich das gleiche Verhalten mit den gleichen Stromwerten.

d) Wurde die Zuführung zu einer Elektrode mittels des Schalters S unterbrochen, so ging der Ausschlag des Gleichstrominstrumentes auf Null zurück; die Vibration des Zeigers zeigte aber den Durchgang von Wechselstrom an.

Aus den Beobachtungen können folgende Schlüsse gezogen werden: Aus a) und b) folgt, daß sich die Abweichung der Spannungsverteilung von der linearen im Laufe der Zeit vergrößert, bis sich eine Art Gleichgewichtszustand mit der angelegten Spannung ausgebildet hat. Von Periode zu Periode summieren sich dabei die Wirkungen der angelegten Spannung auf den Stoff: die Verschiebung der am Vorgang beteiligten Ionen ist von Periode zu Periode größer. Man kann dies auf eine allmählich fortschreitende Orientierung der wandernden Ionen in die Richtung des Feldes zurückführen, wobei außerdem eine Ausrichtung und Verbesserung der Ionenbahnen mitwirkt. [In diesem Zusammenhang sei die Beobachtung erwähnt, daß Pertinaxleinen unter der Einwirkung einer Wechselspannung *durchscheinender* wurde[1]).]

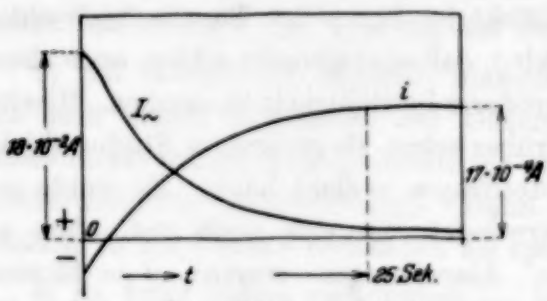

Fig. 3.

Die Richtung des Brückenstroms entsprach der Theorie. Daß am Anfang des Einschaltens der Ausschlag negativ war, erklärt sich zwanglos aus einer kleinen Unsymmetrie: die Sonde war nicht genau in der Mitte (physikalisch genommen) des Isolierstoffs angebracht. Außerdem ist — wie oben erwähnt — mit einer vorübergehenden Ionenstauung gerade im Anfang zu rechnen.

[1]) P. Böning, Tungchi-Mitteilungen, Heft 5.

Aus d) folgt, daß eine Gleichrichtwirkung infolge der ungleich großen Elektroden (Sondenoberfläche zu Elektrodenfläche = 1 : 50), wie Hubmann zur Erklärung des Gleichstroms in seiner Meßanordnung annimmt, hier nicht zutrifft bzw. so klein ist, daß sie gegenüber dem anderen Effekt verschwindet. Die Anordnung[1]) von Hubmann entspricht aber derjenigen in Fig. 2, da der Transformator als Spannungsteiler wirkt. Der Gleichstrom müßte dann allerdings die Kondensatoren $C_{3,4}$ passieren, was aber wegen der Kleinheit der Stromstärke von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-7}$ A nicht unwahrscheinlich ist.

Zur Frage der Querleitfähigkeit der Isolierstoffe, die mit der behandelten Erscheinung eng verknüpft ist, kann folgendes bemerkt werden. Verfasser[2]) hat das Auftreten von Haufen oder „*Wolken*" von Ionen in Isolierstoffen der unterschiedlichsten Art feststellen können. Sie ließen sich hin- und herschieben. Man darf daher a priori annehmen, daß unter gewissen Umständen, eben, wenn solche Wolken sich bilden, die Leitfähigkeit quer zum Stoff zeitweise *größer* sein kann, wenn ein Längsfeld auf den Isolierstoff einwirkt.

Zusammenfassung. Es wird eine Anordnung aus einem Kondensator mit festem Isolierstoff mit parallelgeschaltetem Ohmschen Widerstand beschrieben, bei der in der leitenden Brücke zwischen Mitte Widerstand und Mitte Isolator ein *Gleich*strom fließt, wenn eine *Wechsel*spannung an die Anordnung gelegt wird. Auf Grund der Ionenadsorption an inneren Grenzflächen, die eine ungleichmäßige Spannungsverteilung im Isolierstoff bedingt, kann die Erscheinung gedeutet werden. Verschiedene Möglichkeiten, entsprechend der Verschiedenheit der Stoffe, werden diskutiert.

Es werden Beobachtungen an fester Seife bekanntgegeben; sie entsprechen der gegebenen Deutung. Schließlich wird die Frage, ob die Querleitfähigkeit eines Isolierstoffs durch ein Längsfeld beeinflußt wird, dahin beantwortet, daß eine zeitweilige Erhöhung der Querleitfähigkeit erwartet werden kann, wenn das Längsfeld zur Bildung von Ionenwolken Veranlsssung gibt, wie vom Verfasser beobachtet werden konnte.

Woosung, den 30. Mai 1933.

---

[1]) l. c., Fig. 1.
[2]) l. c. 1.

Zur Kenntnis des Schwefel-Bogenspektrums.

Von **K. W. Meißner, O. Bartelt** und **L. Eckstein** in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. August 1933.)

Es werden Wellenlängenmessungen des Spektrums einer kondensierten Entladung durch Schwefeldampf ausgeführt. Es treten neben den Schwefelfunkenlinien auch stark die Bogenlinien auf. Es gelingt, das bisher bekannte Termsystem von S I zu vervollständigen und viele, schon von Frerichs gemessene Linien einzuordnen. Durch eine Serienrechnung werden die Terme neu normiert.

1. Nach den Ergebnissen der von dem einen von uns angeregten Arbeit von Bungartz[1]) war zu erwarten, daß bei geeigneter Anregung und unter Verwendung größerer Dispersion eine genauere Analyse des S I-Spektrums, besonders des Quintett-Triplettsystems möglich ist. Zu diesem Zweck wurde vor Jahresfrist die vorliegende Arbeit unternommen und auch nach Erscheinen der bemerkenswerten Arbeit von Frerichs[2]) fortgeführt, da damals schon Ergebnisse vorlagen, die über die von Frerichs gegebenen Resultate hinausgingen. Außer der Frerichsschen Untersuchung, in der die Terme des ^4S-Systems und einige des ^2D-Systems angegeben sind, ist von Ruedy[3]) eine kurze, wichtige Mitteilung über die tiefsten 3 p-Terme des ^2D- und ^2P-Systems, ferner über die Terme $4\,s\,(^2P)\,^3P_{0,1,2}$, $4\,s\,(^2P)\,^1P_1$ und $4\,s\,(^2D)\,^1D_2$ erschienen, deren Lage aus ultravioletten Kombinationen erschlossen wurden.

2. Zur Erzeugung des Spektrums wurde eine aus Duranglas verfertigte, mit Planfenster versehene Röhre von 60 cm Länge und kreisförmigem Querschnitt (Durchmesser 15 mm) verwendet. Die Röhre befand sich in einem elektrisch geheizten Ofen, der bei einer Heizstromstärke von 4 Amp. (bei 120 Volt) eine mittlere Innentemperatur von etwa 600° C ergab. Der Ofen war von einem wassergekühlten Zinkmantel, wie die Figur 1 zeigt, allseitig umgeben, um eine Erhöhung der Zimmertemperatur zu vermeiden. Es gelang so, selbst bei zwölfstündiger Betriebsdauer eine Konstanz der Zimmertemperatur auf $^3/_{10}{}^0$ C zu gewährleisten. Durch die

---

[1]) E. Bungartz, Ann. d. Phys. **76**, 709, 1925; Dissertation Zürich 1925.
[2]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **80**, 150, 1933.
[3]) J. E. Ruedy, Phys. Rev. **43**, 1045, 1933.

mit Schwefel beschickte Röhre zirkulierte dauernd Helium[1]) (etwa 20 mm Hg Druck), das durch zwei in flüssiger Luft befindliche Absorptionskohlerohre gereinigt wurde. Die Anregung der Röhre erfolgte durch eine kondensierte Entladung. Parallel zu der mit einer Funkenstrecke in Serie geschalteten Röhre lag eine Kapazität von 3800 cm (Fig. 1). Als Spannungsquelle diente ein 1,8 kVA-Transformator (220/8500 Volt). Die Länge der Funkenstrecke betrug etwa 20 bis 25 mm. Die Funkenstrecke wurde während des Betriebes dauernd mit Luft angeblasen.

Während bei der von Frerichs benutzten unkondensierten Entladung durch Schwefeldioxyd im gelben bis ultravioletten Spektralbereich zahlreiche Banden auftraten, die die Untersuchung der in diesem Gebiete liegenden S I-Linien störten, konnten hier bei bestimmten Betriebsverhältnissen die Banden stark zurückgehalten werden. Ohne Kapazität und mit Verwendung einer Funkenstrecke allein waren auch bei Veränderung der Funkenlänge und des Füllgasdruckes die Banden im Sichtbaren nicht zu beseitigen.

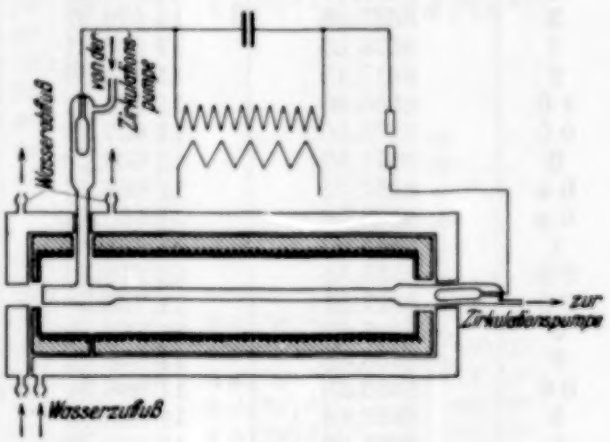

Fig. 1.

3. Für die Aufnahmen kam zuerst ein kleiner Plangitterspektrograph mit Autokollimation, später ein Konkavgitter von 3 m Krümmungsradius zur Verwendung. Der mittlere Maßstab des Spektrums betrug beim Plangitter 18 Å/mm, beim Konkavgitter 5,7 Å/mm in erster Ordnung. Die Röhre wurde end on auf den Spalt abgebildet. Für die Aufnahmen wurden folgende Plattensorten benutzt. Im Wellenlängenbereich von 3300 bis 5800 Å: Agfa Chromo Isorapid, von 5800 bis 7000 Å: Agfa Superpan, von 7000 bis 8600 Å: Agfa Infrarot 810, mit Ammoniak übersensibilisiert.

Die Aufnahmen wurden gegen Neonlinien erster und zweiter Ordnung ausgewertet. Für die Berechnung der Messungen stand eine von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft überlassene elektrische Rechenmaschine Mercedes-Euklid zur Verfügung. Die Meßgenauigkeit beträgt bei den Konkavgitteraufnahmen $\pm$ 0,03 Å, bei den Plangitteraufnahmen ist sie etwa halb so groß.

[1]) Herrn Dr. Bungartz, I. G. Frankfurt a. Main-Griesheim, sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Edelgase gedankt.

Tabelle 1.

Int.	λ_{Luft}	ν_{vac}	Kombination
0	+ 8703,18	11 486,90	
0	+ 8702,15	11 488,26	
1 0	8694,70	11 498,11	$4p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 5d\,(^4S)\,{}^5D_4$
3	8693,98	11 499,06	$4p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 5d\,(^4S)\,{}^5D_3$
1	8693,24	11 500,04	$4p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 5d\,(^4S)\,{}^5D_2$
8	8680,47	11 516,95	$4p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 5d\,(^4S)\,{}^5D_3$
2	8679,70	11 517,97	$4p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 5d\,(^4S)\,{}^5D_2$
1	8679,00	11 518,90	$4p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 5d\,(^4S)\,{}^5D_1$
1	8671,37	11 529,04	$4p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 5d\,(^4S)\,{}^5D_2$
2	8670,65	11 530,00	$4p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 5d\,(^4S)\,{}^5D_1$
1	8670,19	11 530,61	$4p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 5d\,(^4S)\,{}^5D_0$
2	8668,56	11 532,78	$3d\,(^4S)\,{}^3D_3 - 4p\,(^2P)\,{}^3P_2$
1	8655,20	11 550,58	$3d\,(^4S)\,{}^3D_2 - 4p\,(^2P)\,{}^3P_2$
3	8633,28	11 579,91	$3d\,(^4S)\,{}^3D_2 - 4p\,(^2P)\,{}^3P_1$
1	8626,65	11 588,81	$3d\,(^4S)\,{}^3D_1 - 4p\,(^2P)\,{}^3P_1$
2	8617,15	11 601,58	$3d\,(^4S)\,{}^3D_1 - 4p\,(^2P)\,{}^3P_0$
1 0	8585,60	11 644,21	
0 0	+ 8575,50	11 657,93	
0	+ 8571,63	11 663,19	
0 *u*	+ 8567,05	11 669,43	
0 *u*	+ 8565,59	11 671,42	
1	+ 8546,09	11 698,05	
0 0	+ 8535,55	11 712,49	
0 0	+ 8527,51	11 723,54	
0	+ 8495,63	11 767,53	
0	+ 8466,40	11 808,15	
0 0	8453,38	11 826,34	
5	8452,14	11 828,08	$4p\,(^4S)\,{}^3P_2 - 6s\,(^4S)\,{}^3S_1$
1	8451,55	11 828,90	$4p\,(^4S)\,{}^3P_0 - 6s\,(^4S)\,{}^3S_1$
3	8449,54	11 831,72	$4p\,(^4S)\,{}^3P_1 - 6s\,(^4S)\,{}^3S_1$
0 0	8448,51	11 833,16	
0	+ 8428,33	11 861,49	
1	+ 8418,57	11 875,24	
0 *u*	8405,44	11 893,79	
0	+ 8402,57	11 897,85	
0	+ 8398,30	11 903,90	
0	8395,63	11 907,69	
1	8377,79	11 933,04	
0	+ 8349,42	11 973,59	
1 0	8314,73	12 023,54	
1 *u*	+ 8308,05	12 033,22	
0	+ 8273,46	12 083,52	
0 0	+ 8213,60	12 171,59	
0 0	+ 8211,88	12 174,14	
0	+ 8210,71	12 175,87	
0	+ 8200,35	12 191,25	
0	8194,98	12 199,24	
1	+ 8188,67	12 208,64	
0	+ 8187,80	12 209,94	
0	8183,49	12 216,37	
2	8179,31	12 222,62	$4p\,(^4S)\,{}^3P_2 - 3d\,(^2D)\,{}^3G_3$
0 0	8178,00	12 224,57	
0	8172,88	12 232,23	

Int.	λ_{Luft}	ν_{vac}	Kombination
0	8169,59	12 237,16	
0	+ 8164,67	12 244,53	
0	+ 8163,32	12 246,56	$4\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 4\,s\,(^2P)\,^3P_0$
0 0	+ 8159,10	12 252,89	
0 0	+ 8155,42 [1])	12 258,42	$4\,p\,(^4S)\,^3P_0 - 4\,s\,(^2P)\,^3P_1$
0	+ 8153,55	12 261,23	$4\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 4\,s\,(^2P)\,^3P_1$
0	8150,76	12 265,43	$4\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 4\,s\,(^2P)\,^3P_1$
0 0	8149,50	12 267,32	
1	8148,40	12 268,98	$4\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 4\,s\,(^2P)\,^3P_2$
3	8147,82	12 269,81	$4\,p\,(^4S)\,^3P_0 - 3\,d\,(^2D)\,^3D_1$
3	8136,26	12 287,29	$4\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 3\,d\,(^2D)\,^3F_3$
1	8135,45	12 288,51	$4\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 3\,d\,(^2D)\,^3F_2$
0	8133,02	12 292,17	$4\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 3\,d\,(^2D)\,^3F_2$
5	8131,29	12 294,80	$4\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 3\,d\,(^2D)\,^3D_3$
3	8125,46	12 303,62	$4\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 3\,d\,(^2D)\,^3D_2$
4	8123,00	12 307,30	$4\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 3\,d\,(^2D)\,^3D_2$
0	+ 8102,91	12 337,86	
0 0	+ 8082,06	12 369,69	
0	+ 8071,39	12 386,04	
0	+ 8058,92	12 405,20	
0 0	+ 8056,23	12 409,35	
0 0	8012,18	12 477,57	
0	8007,13	12 485,44	
0 0	+ 7990,31	12 511,72	
1 0	7967,43	12 547,65	
2	7954,31	12 568,35	
1 0	7931,70	12 604,18	$4\,d\,(^4S)\,^5D_3 - 6\,f\,(^4S)\,^5F$
8	7930,33	12 606,35	$4\,d\,(^4S)\,^5D_2 - 6\,f\,(^4S)\,^5F$
6	7928,84	12 608,72	$4\,d\,(^4S)\,^5D_1 - 6\,f\,(^4S)\,^5F$
1	7927,97	12 610,11	$4\,d\,(^4S)\,^5D_0 - 6\,f\,(^4S)\,^5F$
1 5	7923,95	12 616,50	$4\,d\,(^4S)\,^5D_4 - 6\,f\,(^4S)\,^5F$
2	7902,09	12 651,40	$3\,d\,(^4S)\,^3D_3 - 6\,f\,(^4S)\,^5F;\,^3F$
0	7890,94	12 669,28	$3\,d\,(^4S)\,^3D_2 - 6\,f\,(^4S)\,^5F;\,^3F$
0	7816,10	12 790,60	
0 0	+ 7790,61	12 832,44	
1 0	7696,73	12 988,96	$4\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 6\,s\,(^4S)\,^5S_2$
8	7686,13	13 006,87	$4\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 6\,s\,(^4S)\,^5S_2$
5	7679,60	13 017,93	$4\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 6\,s\,(^4S)\,^5S_2$
1 0	7629,82	13 102,87	
1	7600,86	13 152,79	$3\,d\,(^4S)\,^3D_3 - 4\,p\,(^2P)\,^3D$
1	7590,88	13 170,08	$3\,d\,(^4S)\,^3D_2 - 4\,p\,(^2P)\,^3D$
0	7585,67	13 179,13	$3\,d\,(^4S)\,^3D_1 - 4\,p\,(^2P)\,^3D$
1 0	7578,96	13 190,80	
0 0	+ 7489,08	13 349,11	
0	+ 7468,25	13 386,34	
1	7450,33	13 418,53	$4\,d\,(^4S)\,^5D_3 - 7\,f\,(^4S)\,^5F$
0	7449,09	13 420,77	$4\,d\,(^4S)\,^5D_2 - 7\,f\,(^4S)\,^5F$
0	7447,61	13 423,44	$4\,d\,(^4S)\,^5D_1 - 7\,f\,(^4S)\,^5F$
1	7443,40	13 431,03	$4\,d\,(^4S)\,^5D_4 - 7\,f\,(^4S)\,^5F$
0	+ 7424,11	13 465,93	$3\,d\,(^4S)\,^3D_3 - 7\,f\,(^4S)\,^5F$
0 0	+ 7414,49	13 483,40	$3\,d\,(^4S)\,^3D_2 - 7\,f\,(^4S)\,^5F$
0 0	+ 7346,57	13 608,05	
5	7281,04	13 730,52	

[1]) Nach Frerichs doppelt: (1) 8155,93 und (1) 8155,09.

Int.	λ_{Luft}	ν_{vac}	Kombination
0	+ 7272,32	13 746,99	
0	7247,57	13 793,94	
4	7244,77	13 799,27	$4p\,(^4S)\,^3P_2 - 5d\,(^4S)\,^3D_{3,2}$
1	7243,76	13 801,19	$4p\,(^4S)\,^3P_0 - 5d\,(^4S)\,^3D_1$
2	7243,06	13 802,52	$4p\,(^4S)\,^3P_1 - 5d\,(^4S)\,^3D_2$
0	7242,43	13 803,72	$4p\,(^4S)\,^3P_1 - 5d\,(^4S)\,^3D_1$
0 0	+ 7169,29	13 944,54	
0 *u*	+ 7168,05	13 946,96	$4d\,(^4S)\,^5D_3 - 8f\,(^4S)\,^5F$
0 *u*	+ 7166,74	13 949,50	$4d\,(^4S)\,^5D_2 - 8f\,(^4S)\,^5F$
1	7164,56	13 953,75	$4d\,(^4S)\,^5D_0 - 8f\,(^4S)\,^5F$
1	7162,48	13 957,80	
0 *u*	+ 7161,76	13 959,21	$4d\,(^4S)\,^5D_4 - 8f\,(^4S)\,^5F$
0 0	+ 7144,09	13 993,73	
0	+ 7125,01	14 031,21	
0	7123,31	14 034,55	
5	7040,92	14 198,78	
0 0	+ 7032,21	14 216,37	
0	7030,37	14 220,09	
1	+ 6994,59	14 292,83	$4p\,(^4S)\,^3P_2 - 7s\,(^4S)\,^3S_1$
0	+ 6992,80	14 296,49	$4p\,(^4S)\,^3P_1 - 7s\,(^4S)\,^3S_1$
0 0	+ 6984,25	14 313,99	
0 *u*	+ 6983,41	14 315,71	
1	6945,13	14 394,61	
0 0	+ 6907,14	14 473,79	
0 0	+ 6854,34	14 585,28	
0 0	+ 6848,08	14 598,61	
1 0	6757,16	14 795,04	$4p\,(^4S)\,^5P_3 - 5d\,(^4S)\,^5D$
8	6748,79	14 813,39	$4p\,(^4S)\,^5P_2 - 5d\,(^4S)\,^5D$
6	6743,58	14 824,83	$4p\,(^4S)\,^5P_1 - 5d\,(^4S)\,^5D$
0	6736,16	14 841,16	
1	6684,29	14 956,78	
2	6682,92	14 961,86	
2	6538,57	15 289,65	$4p\,(^4S)\,^3P_2 - 6d\,(^4S)\,^3D_3$
0 0	6537,95	15 291,10	$4p\,(^4S)\,^3P_2 - 6d\,(^4S)\,^3D_2$
3 *u*	6536,50	15 294,49	$4p\,(^4S)\,^3P_0 - 6d\,(^4S)\,^3D_1$; $4p\,(^4S)\,^3P_1 - 6d\,(^4S)\,^3D_2$
1	6535,59	15 296,59	$4p\,(^4S)\,^3P_1 - 6d\,(^4S)\,^3D_1$
3	6415,50	15 582,95	$4p\,(^4S)\,^5P_3 - 7s\,(^4S)\,^5S_2$
2	6408,13	15 600,87	$4p\,(^4S)\,^5P_2 - 7s\,(^4S)\,^5S_2$
1	6403,58	15 611,96	$4p\,(^4S)\,^5P_1 - 7s\,(^4S)\,^5S_2$
1	6396,73	15 628,68	$4p\,(^4S)\,^3P_2 - 8s\,(^4S)\,^3S_1$
1	6395,27	15 632,24	$4p\,(^4S)\,^3P_1 - 8s\,(^4S)\,^3S_1$
0 0	6391,27	15 642,03	
0 0	6375,61	15 680,45	
1	6374,99	15 681,97	
0 *u*	6295,89	15 879,00	
1 *u*	6295,21	15 880,70	
1	6290,87	15 891,67	
0	6290,28	15 893,16	
1	6283,11	15 911,29	
0	6282,41	15 913,07	
1	6264,59	15 958,33	
0	6264,03	15 959,76	
1	6244,12	16 010,17	
1	6194,89	16 137,88	

Int.	λ_{Luft}	ν_{vac}	Kombination
1	6175,79	16 187,78	$4\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 7\,d\,(^4S)\,^3D_3$
1	6173,58	16 193,57	$4\,p\,(^4S)\,^3P_0 - 7\,d\,(^4S)\,^3D_1$ $4\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 7\,d\,(^4S)\,^3D_2$
0 0	6172,73	16 195,82	$4\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 7\,d\,(^4S)\,^3D_1$
1 0	6052,66	16 517,10	$4\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 6\,d\,(^4S)\,^5D$
5	6046,04	16 535,18	$4\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 6\,d\,(^4S)\,^5D$
3	6041,93	16 546,43	$4\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 6\,d\,(^4S)\,^5D$
0	6023,64	16 596,67	
0	5974,72	16 732,56	
0 0	5961,19	16 770,54	$4\,p\,(^4S)\,^3P_2 - 8\,d\,(^4S)\,^3D_3$
0 0	5959,11	16 776,39	$4\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 8\,d\,(^4S)\,^3D_2$
0 0	5958,51	16 778,08	$4\,p\,(^4S)\,^3P_1 - 8\,d\,(^4S)\,^3D_1$
2	5889,75	16 973,96	$4\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 8\,s\,(^4S)\,^5S_2$
1	5883,49	16 992,02	$4\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 8\,s\,(^4S)\,^5S_2$
0	5873,63	17 003,03	$4\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 8\,s\,(^4S)\,^5S_2$
0	5726,68	17 457,30	
0 0	5723,50	17 466,99	
6	5706,11	17 520,22	$4\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 7\,d\,(^4S)\,^5D$
4	5700,24	17 538,27	$4\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 7\,d\,(^4S)\,^5D$
2	5696,63	17 549,38	$4\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 7\,d\,(^4S)\,^5D$
1	5614,39	17 806,44	$4\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 9\,s\,(^4S)\,^5S_2$
0	5608,69	17 824,54	$4\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 9\,s\,(^4S)\,^5S_2$
0 0	5605,24	17 835,51	$4\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 9\,s\,(^4S)\,^5S_2$
4	5507,01	18 153,64	$4\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 8\,d\,(^4S)\,^5D$
3	5501,54	18 171,68	$4\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 8\,d\,(^4S)\,^5D$
2	5498,18	18 182,80	$4\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 8\,d\,(^4S)\,^5D$
0 0	5482,83	18 233,70	
0 0	5479,07	18 246,22	
0	5477,44	18 251,65	
0	5474,26	18 262,25	
0 0	5468,31	18 282,12	
0 0	5452,87	18 333,88	
0 0	5449,82	18 344,14	$4\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 10\,s\,(^4S)\,^5S_2$
0 0	5446,43	18 355,56	
0 0	5444,41	18 362,37	$4\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 10\,s\,(^4S)\,^5S_2$
2	5381,02	18 578,68	$4\,p\,(^4S)\,^5P_3 - 9\,d\,(^4S)\,^5D$
1	5375,83	18 596,62	$4\,p\,(^4S)\,^5P_2 - 9\,d\,(^4S)\,^5D$
0	5372,58	18 607,87	$4\,p\,(^4S)\,^5P_1 - 9\,d\,(^4S)\,^5D$
0	5322,12	18 784,29	
3	5278,99	18 937,76	$4\,s\,(^4S)\,^3S_1 - 5\,p\,(^4S)\,^3P_2$
1	5278,70	18 938,80	$4\,s\,(^4S)\,^3S_1 - 5\,p\,(^4S)\,^3P_1$
0	5278,10	18 940,96	$4\,s\,(^4S)\,^3S_1 - 5\,p\,(^4S)\,^3P_0$
2	5141,89	19 442,70	
0	5073,09	19 706,37	
3	5047,74	19 805,34	
1	5039,40	19 838,12	
1	4996,17	20 009,77	
8	4993,51	20 020,42	
0 0	4952,26	20 187,18	
3	4920,48	20 317,57	
0	4888,46	20 450,65	
0	4812,66	20 772,75	
0	4733,78	21 118,88	
3	4731,15	21 130,62	
6	4696,25	21 287,65	$4s\,(^4S)\,^5S_2 - 5\,p\,(^4S)\,^5P_1$

Int.	λ_{Luft}	ν_{vac}	Kombination
8	4695,45	21 291,28	$4s\,(^4S)\,^5S_2 - 5p\,(^4S)\,^5P_3$
10	4694,13	21 297,26	$4s\,(^4S)\,^5S_2 - 5p\,(^4S)\,^5P_3$
5	4669,14	21 411,24	
0?	4602,23	21 722,06	
0	4595,14	21 756,05	
0?	4532,51	22 056,67	
2	4529,18	22 072,88	
0	4479,93	22 315,54	
2 u	4469,96	22 365,31	
4	4437,01	22 528,35	
3	4411,34	22 662,51	$4s\,(^4S)\,^3S_1 - 6p\,(^4S)\,^3P_{0,1,2}$
0	4395,71	22 743,09	
1	4169,00	23 979,83	
3	4157,70	24 045,00	$4s\,(^4S)\,^3S_1 - 4p\,(^2P)\,^3P_2$
10	4120,81	24 260,25	
1	4035,44	24 773,72	
2	4034,01	24 782,25	
0?	4000,34	24 990,83	
1	3992,16	25 042,04	$4s\,(^4S)\,^3S_1 - 7p\,(^4S)\,^3P$
0	3991,50	25 046,18	
0	3963,00	25 226,30	
0	3962,49	25 230,54	$4s\,(^4S)\,^5S_2 - 6p\,(^4S)\,^5P_1$
0	3962,00	25 232,66	$4s\,(^4S)\,^5S_2 - 6p\,(^4S)\,^5P_2$
2	3961,55	25 235,53	$4s\,(^4S)\,^5S_2 - 6p\,(^4S)\,^5P_3$
1?	3948,40	25 319,57	
1	3935,71	25 401,21	
1?	3927,93	25 451,52	
1?	3926,86	25 458,46	
1?	3926,11	25 463,32	
8	3902,00	25 620,65	
8	3867,56	25 848,79	
2	3845,24	25 998,83	
3	3843,41	26 011,21	
2	3839,19	26 039,80	
1?	3836,08	26 060,91	
1?	3835,56	26 064,44	
1?	3834,78	26 069,75	
2	3830,94	26 095,88	
1?	3806,51	26 263,36	
2	3799,21	26 313,82	
5	3782,60	26 429,36	
3	3780,64	26 443,07	
3	3776,80	26 469,95	
1	3735,37	26 763,53	
1?	3722,19	26 858,30	
1	3716,81	26 897,17	
1	3708,66	26 957,00	
1	3705,00	26 982,90	
1?	3694,14	27 062,23	
3	3687,13	27 113,67	
1	3677,18	27 187,04	$4s\,(^4S)\,^5S_2 - 7p\,(^4S)\,^5P$
2	3652,23	27 372,76	
5 u	3634,25	27 508,18	
1 u	3633,45	27 514,24	
1?	3630,77	27 534,55	

Int.	λ_{Luft}	ν_{vac}	Kombination
1 *u*	3587,59	27 865,95	
1 *u*	3587,04	27 869,81	
1 *u*	3586,73	27 872,62	
1 *u*	3502,80	28 540,45	
1	3447,54	28 997,91	
0	3414,73	29 046,86	

? bedeutet: Durch Banden gestört; eventuell Bandenlinie.

4. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, in der auch die Einordnung der Linien, soweit sie gelang, angegeben ist. Bei den Aufnahmen traten außer den Bogenlinien auch die Linien des S II und die stärksten Linien des S III auf. Trotz verschiedener Anregungsbedingungen und Änderung des Füllgases (Argon) gelang es nicht, die Linien der einzelnen Spektren zu trennen. Da die Messungen des S II-Spektrums von L. und E. Bloch[1]) und M. Gilles[2]) sehr vollständig sind, dürfte die von bekannten Funkenlinien befreite Tabelle 1 wohl nur Linien des S I-Spektrums enthalten. Die mit + versehenen Linien wurden nur mit dem Plangitter gemessen.

Aufnahmen und Messungen der ultraroten Linien über 8600 Å wurden nicht durchgeführt, da die in der Zwischenzeit erschienene Arbeit von Frerichs sehr weitreichende, wertvolle Messungen enthielt. In der vorliegenden Arbeit konnten diese Messungen ausgiebig verwertet werden; in dem Wellenlängengebiet, in dem auch Messungen von unserer Seite vorlagen, wurde den Messungen von Frerichs dann der Vorzug gegeben, wenn für enge Liniengebilde die größere Dispersion des Frerichsschen Spektrographen auch größere Meßgenauigkeit versprach.

Über die Koinzidenz einer Anzahl von Schwefellinien mit Linien des Sonnenspektrums wurde an anderer Stelle schon berichtet[3]).

5. Was die theoretisch zu erwartende Struktur des S I-Spektrums betrifft, so sei auf die Tabelle 1 der Arbeit von Frerichs (l. c.) hingewiesen[4]). Die zur Grenze ^4S des Schwefelions gehörenden Termfolgen führen naturgemäß zu den am stärksten auftretenden Serienlinien des Quintett- und Triplettsystems und sind deshalb auch schon früh gefunden worden[5]).

---

[1]) L. u. E. Bloch, Ann. de phys. **12**, 5, 1929.
[2]) M. Gilles, ebenda **15**, 267, 1931.
[3]) K. W. Meißner, ZS. f. Astrophys. **6**, 330, 1933.
[4]) In der Tabelle von Frerichs fehlen im ^2D-System bei *nd* die Terme $^3S_1$ und $^1S_0$.
[5]) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641, 1897.

Hier findet man die längsten Termfolgen, die zur absoluten Normierung der Terme herangezogen werden können.

Die den bisherigen Termwerten zugrunde gelegte Normierung geht auf eine Serienrechnung von Dunz zurück, die sich aber bei näherer Prüfung als ungenau erwies. Aus diesem Grunde wurde unter Verwendung der Wellenlängenwerte dieser Arbeit und der von Frerichs eine neue Berechnung der Quintettserie $4p\ (^4S)\ ^5P_3 - ns\ (^4S)\ ^5S_2$ vorgenommen. Es wurde dazu die Ritzsche Serienformel benutzt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Danach ist als Ausgangswert zum Anschluß sämtlicher Terme des S I-Spektrums der Wert $4p\ (^4S)\ ^5P_3$: 20083,10 cm^{-1} am meisten zu empfehlen.

An diesen Term wurden die Terme des Quintettsystems angeschlossen, wie aus den Tabellen 3, 4 und 5 zu ersehen ist. Die Terme $5d$, $6d$... konnten im Gegensatz zum Triplettsystem nicht aufgelöst werden, doch zeigen die geänderten Intervalle deutlich die vorhandene enge Aufspaltung.

6. Zum Anschluß des *Triplettsystems* wurden die ultravioletten Kombinationen von Hopfield[1]) benutzt. Der Grundterm ist durch die Interkombination: $3p\ (^4S)\ ^3P_{1,2} - 4s\ (^4S)\ ^5S_2$ (30934,49) angeschlossen:

$3p\ ^3P_1 - 4s\ ^5S_2$: 1914,96 Å, $\nu = 52220{,}41$: $^3P_1$: 83154,90

$3p\ ^3P_2 - 4s\ ^5S_2$: 1900,47 Å, $\nu = 52618{,}56$: $^3P_2$: 83553,05.

Durch die Kombination: $3p\ (^4S)\ ^3P_2 - 4s\ (^4S)\ ^3S_1$ ergibt sich der Term $4s\ (^4S)\ ^3S_1$ zu 28225,56 und durch $3p\ (^4S)\ ^3P_0 - 4s\ (^4S)\ ^3S_1$ der Term $3p\ (^4S)\ ^3P_0$ (82979,58):

$3p\ (^4S)\ ^3P_0 - 4s\ (^4S)\ ^3S_1$: 1826,35 Å, $\nu = 54754{,}02$,

$3p\ (^4S)\ ^3P_1 - 4s\ (^4S)\ ^3S_1$: 1820,53 Å, $\nu = 54929{,}05$,

$3p\ (^4S)\ ^3P_2 - 4s\ (^4S)\ ^3S_1$: 1807,42 Å, $\nu = 55327{,}49$.

Für die weitere Verwendung werden für den Term $3p\ ^3P_{0,1,2}$ die abgerundeten Werte: 82980, 83155 und 83553 und dementsprechend für $4s\ ^3S_1$ der Wert 28225,50 zugrunde gelegt.

Zur Kontrolle dieser Zuordnung wurde für die Serie $4p\ (^4S)\ ^3P_2 - ns\ (^4S)\ ^3S_1$ eine Serienrechnung durchgeführt, und wie Tabelle 6 zeigt, ist die Übereinstimmung sehr gut, zumal zur Berechnung dieser Serie nur wenig Glieder bekannt sind.

---

[1]) J. J. Hopfield, Nature **112**, 437, 790, 1923.

Tabelle 2. Serienrechnung für die Serie: $4p(^4S)\,^5P_3 - ms(^4S)\,^5S_2$

$$\nu = G - \frac{R_s}{(m + s + \sigma T_m)^2}; \qquad R_s = 109\,733{,}35.$$

Grenze G	$4p(^4S)\,^5P_3 = 20083{,}05\ \mathrm{cm}^{-1}$ $s = -2{,}052\,741\,7$ $\sigma = -2{,}036\,5\ 10^{-6}$		$4p(^4S)\,^5P_3 = 20083{,}10\ \mathrm{cm}^{-1}$ $s = -2{,}052\,741\,7$ $\sigma = -2{,}050\,0\ 10^{-6}$		$4p(^4S)\,^5P_3 = 20083{,}15\ \mathrm{cm}^{-1}$ $s = -2{,}052\,741\,7$ $\sigma = -2{,}063\,5\ 10^{-6}$	
m	Terme T_m	Δ	Terme T_m	Δ	Terme T_m	Δ
4	beob. 30 934,40	+ 29,35	beob. 30 934,45	+ 14,73	beob. 30 934,50	+ 0,09
	ber. 30 905,05		ber. 30 919,72		ber. 30 934,41	
5	beob. —		beob. —		beob. —	
	ber. 12 860,42		ber. 12 861,98		ber. 12 863,53	
6	beob. 7 094,09	− 0,59	beob. 7 094,14	− 0,88	beob. 7 094,19	− 1,19
	ber. 7 094,68		ber. 7 095,02		ber. 7 095,38	
7	beob. 4 500,10	+ 0,02	beob. 4 500,15	− 0,04	beob. 4 500,20	− 0,10
	ber. 4 500,08		ber. 4 500,19		ber. 4 500,30	
8	beob. 3 109,09	+ 0,02	beob. 3 109,14	+ 0,03	beob. 3 109,19	+ 0,03
	ber. 3 109,07		ber. 3 109,11		ber. 3 109,16	
9	beob. 2 276,61	− 0,02	beob. 2 276,66	+ 0,01	beob. 2 276,71	+ 0,04
	ber. 2 276,63		ber. 2 276,65		ber. 2 276,67	
10	beob. 1 738,91	− 0,06	beob. 1 738,96	− 0,02	beob. 1 739,01	+ 0,02
	ber. 1 738,97		ber. 1 738,98		ber. 1 738,99	

Tabelle 3. II. Nebenserie: $4p\,(^4S)\,^5P_{1,2,3} - ms\,(^4S)\,^5S_2$.

		$4s\,(^4S)\,^5S_2$ 30934,49	$5s$ 12862 ber.	$6s$ 7094,14	$7s$ 4500,13
$4p\,(^4S)\,^5P_3$ 20083,10	λ beob.	(10) 9 212,91	1,38 μ ber.	(10) 7 696,73	(3) 6 415,50
	ν „	10 851,35	7221 ber.	12 988,96	15 582,95
	Term	30 934,45	—	7 094,14	4 500,15
$4p\,(^4S)\,^5P_2$ 20 101,01	λ beob.	(10) 9 228,11	—	(8) 7 686,13	(2) 6 408,13
	ν „	10 833,47	—	13 006,87	15 600,87
	Term	30 934,48	—	7 094,14	4 500,14
$4p\,(^4S)\,^5P_1$ 20 112,07	λ beob.	(10) 9 237,49	—	(5) 7 679,60	(1) 6 403,58
	ν „	10 822,48	—	13 017,98	15 611,96
	Term	30 934,55	—	7 094,14	4 500,11

		$8s\,(^4S)\,^5S_2$ 3109,06	$9s$ 2276,56	$10s$ 1738,80
$4p\,(^4S)\,^5P_3$ 20083,10	λ beob.	(2) 5 889,75	(1) 5 614,39	(00) 5 449,82
	ν „	16 973,96	17 806,44	18 344,14
	Term	3 109,14	2 276,66	1 738,96
$4p\,(^4S)\,^5P_2$ 20 101,01	λ beob.	(1) 5 883,49	(0) 5 608,69	(00) 5 444,41
	ν „	16 992,02	17 824,54	18 362,37
	Term	3 108,99	2 276,47	1 738,64
$4p\,(^4S)\,^5P_1$ 20 112,07	λ beob.	(0) 5 873,63	(00) 5 605,24	—
	ν „	17 003,03	17 835,51	—
	Term	3 109,04	2 276,56	—

Tabelle 4. I. Nebenserie: $4p\,(^4S)\,^5P_{1,2,3} - nd\,(^4S)\,^5D_{0,1,2,3,4}$.

		$3d\,(^4S)$				
		$^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$	$^5D_3$	$^5D_4$
		15671,90	15670,62	15668,35	15666,13	15678,45
$4p\,(^4S)\,^5P_3$ 20083,10	λ beob.	—	—	2,26 μ ber.	—	—
	ν „	—	—	4415 ber.	—	—
	Term	—	—	—	—	—
$4p\,(^4S)\,^5P_2$ 20101,01	λ beob.	—	—	—	—	—
	ν „	—	—	—	—	—
	Term	—	—	—	—	—
$4p\,(^4S)\,^5P_1$ 20112,07	λ beob.	—	—	—	—	—
	ν „	—	—	—	—	—
	Term	—	—	—	—	—

		$4d\,(^4S)$				
		$^5D_0$	$^5D_1$	$^5D_2$	$^5D_3$	$^5D_4$
		8581,46	8582,09	8583,05	8584,05	8584,99
$4p\,(^4S)\,^5P_3$ 20083,10	λ beob.	—	—	(1) 8693,24	(3) 8693,98	(10) 8694,70
	ν „	—	—	11500,04	11499,06	11498,11
	Term	—	—	8583,06	8584,04	8584,99
$4p\,(^4S)\,^5P_2$ 20101,01	λ beob.	—	(1) 8679,00	(2) 8679,70	(8) 8680,47	—
	ν „	—	11518,90	11517,97	11516,95	—
	Term	—	8582,11	8583,04	8584,06	—
$4p\,(^4S)\,^5P_1$ 20112,07	λ beob.	(1) 8670,19	(2) 8670,65	(1) 8671,37	—	—
	ν „	11530,61	11530,00	11529,04	—	—
	Term	8581,46	8582,07	8583,03	—	—

		$5d\,(^4S)\,^5D$	$6d\,(^4S)\,^5D$	$7d\,(^4S)\,^5D$	$8d\,(^4S)\,^5D$	$9d\,(^4S)\,^5D$
		5287,64	3565,82	2562,77	1929,35	1504,34
$4p\,(^4S)\,^5P_3$ 20083,10	λ beob.	(10) 6757,16	(10) 6052,66	(6) 5706,11	(4) 5507,01	(2) 5381,02
	ν „	14795,04	16517,10	17520,22	18153,64	18578,68
	Term	5288,06	3566,00	2562,88	1929,46	1504,42
$4p\,(^4S)\,^5P_2$ 20101,01	λ beob.	(8) 6748,79	(5) 6046,04	(4) 5700,24	(3) 5501,54	(1) 5375,83
	ν „	14813,39	16535,18	17538,27	18171,68	18596,62
	Term	5287,62	3565,83	2562,74	1929,33	1504,39
$4p\,(^4S)\,^5P_1$ 20112,07	λ beob.	(6) 6743,58	(3) 6041,93	(2) 5696,63	(2) 5498,18	(0) 5372,58
	ν „	14824,83	16546,43	17549,38	18182,80	18607,87
	Term	5287,24	3565,64	2562,69	1929,27	1504,20

Tabelle 5. Hauptserie: $4s\,(^4S)\,{}^5S_2 - np\,(^4S)\,{}^5P_{1,2,3}$.

		$4p\,(^4S)$		
		$^5P_1$ 20112,07	$^5P_2$ 20101,01	$^5P_3$ 20083,14
$4s\,(^4S)\,{}^5S_2$ 30934,49	λ	(10) 9237,49	(10) 9228,11	(10) 9212,91
	ν	10822,48	10833,47	10851,35
	mp	20112,01	20101,02	20083,14

		$5p\,(^4S)$		
		$^5P_1$ 9646,84	$^5P_2$ 9643,21	$^5P_3$ 9637,23
$4s\,(^4S)\,{}^5S_2$ 30934,49	λ	(6) 4696,25	(8) 4695,45	(10) 4694,13
	ν	21287,65	21291,28	21297,26
	mp	9646,84	9643,21	9637,23

		$6p\,(^4S)$		
		$^5P_1$ 5703,95	$^5P_2$ 5701,83	$^5P_3$ 5698,96
$4s\,(^4S)\,{}^5S_2$ 30934,49	λ	(0) 3962,49	(0) 3962,00	(2) 3961,55
	ν	25230,54	25232,66	25235,53
	mp	5703,95	5701,83	5698,96

		$7p\,(^4S)$		
				^5P 3747,45
$4s\,(^4S)\,{}^5S_2$ 30934,49	λ	—	—	(1) 3677,18
	ν	—	—	27187,04
	mp	—	—	3747,45

Tabelle 6.

Serienberechnung: $4p\,(^4S)\,{}^3P_2 - ns\,(^4S)\,{}^3S_1$.

Grenze: $4p\,(^4S)\,{}^3P_2 = 18663{,}44\ \mathrm{cm}^{-1}$,

$s = -1{,}982\,121\,3$,

$\sigma = -1{,}6345 \cdot 10^{-6}$.

	$4s$	$5s$	$6s$	$7s$	$8s$
ν beob. . .	9561,76	—	11828,02	14292,87	15629,14
ν ber. . . .	9561,79	—	11828,04	14292,89	15628,38

7. Der weitere Anschluß des Triplettsystems ist aus den Tabellen 7, 8 und 9 zu entnehmen. Für die Serien $4p\,(^4S)\,{}^3P - ns\,(^4S)\,{}^3S$ und $nd\,(^4S)\,{}^3D$ wurden die Wellenlängen von Frerichs benutzt, da bei unseren Aufnahmen die zu $^3P_0$ gehörenden Linien immer sehr schwach auftraten.

Tabelle 7. II. Nebenserie: $4p\,(^4S)\,{}^3P_{0,1,2} - ns\,(^4S)\,{}^3S_1$.

		$4s\,(^4S)\,{}^3S_1$ 28225,50	$5s\,(^4S)\,{}^3S_1$ 12203	$6s\,(^4S)\,{}^3S_1$ 6835,76	$7s\,(^4S)\,{}^3S_1$ 4370,93	$8s\,(^4S)\,{}^3S_1$ 3034,68
$4p(^4S)\,{}^3P_2$ 18663,79	λ	(8) 10455,47	1,548 μ ber.	(5) 8452,18	(4) 6994,57	(3) 6396,54
	ν	9561,76	6461 ber.	11828,02	14292,87	15629,14
	Term	28225,55	—	6835,77	4370,92	3034,65
$4p(^4S)\,{}^3P_0$ 18664,95	λ	(4) 10456,79	—	(2) 8451,34	(1) 6993,99	(1) 6396,08
	ν	9560,55	—	11829,19	14294,00	15630,26
	Term	28225,50	—	6835,76	4370,95	3034,69
$4p(^4S)\,{}^3P_1$ 18667,43	λ	(8) 10459,46	—	(5) 8449,57	(3) 6992,78	(2) 6395,07
	ν	9558,07	—	11831,65	14296,51	15632,73
	Term	28225,50	—	6835,78	4370,92	3034,70

Tabelle 8. I. Nebenserie: $4p\,(^4S)\,{}^3P_{0,1,2} - nd\,(^4S)\,{}^3D_{1,2,3}$.

		$3d\,(^4S)$		
		$^3D_1$ 15739,82	$^3D_2$ 15730,17	$^3D_3$ 15713,29
$4p\,(^4S)\,{}^3P_2$ 18663,79	λ beob.	3,42 μ ber.	—	—
	ν	2924 ber.	—	—
	^3D	—	—	—
$4p\,(^4S)\,{}^3P_0$ 18664,95	λ	—	—	—
	ν	—	—	—
	^3D	—	—	—
$4p\,(^4S)\,{}^3P_1$ 18667,43	λ	—	—	—
	ν	—	—	—
	^3D	—	—	—

		$4d\,(^4S)$		
		$^3D_1$ 7604,50	$^3D_2$ 7604,00	$^3D_3$ 7599,88
$4p\,(^4S)\,{}^3P_2$ 18663,79	λ beob.	?	(3) 9039,27	(6) 9035,92
	ν	?	11059,81	11063,91
	^3D	?	7603,98	7599,88
$4p\,(^4S)\,{}^3P_0$ 18664,95	λ	(3) 9038,72	—	—
	ν	11060,48	—	—
	^3D	7604,47	—	—
$4p\,(^4S)\,{}^3P_1$ 18667,43	λ	(2) 9036,73	(4) 9036,32	—
	ν	11062,90	11063,41	—
	^3D	7604,53	7604,02	—

		5 d (^4S)		
		$^3D_2$ 4864,79	$^3D_3$ 4864,44	$^3D_1$ 4863,67
$4p\,(^4S)\,^3P_2$ 18 663,79	λ beob.	(0) 7 244,89	(6) 7 244,72	?
	ν	13 799,08	13 799,35	?
	^3D	4 864,71	4 864,44	?
$4p\,(^4S)\,^3P_0$ 18 664,95	λ	—	—	(1) 7 243,72
	ν	—	—	13 801,27
	^3D	—	—	4 863,68
$4p\,(^4S)\,^3P_1$ 18 667,43	λ	(3) 7 243,05	—	(1) 7 242,44
	ν	13 802,55	—	13 803,77
	^3D	4 864,88	—	4 863,66

		6 d (^4S)		
		$^3D_3$ 3374,14	$^3D_2$ 3372,74	$^3D_1$ 3370,87
$4p\,(^4S)\,^3P_2$ 18 663,79	λ beob.	(6) 6 538,57	(2) 6 537,97	?
	ν	15 289,65	15 291,05	?
	^3D	3 374,14	3 372,74	?
$4p\,(^4S)\,^3P_0$ 18 664,95	λ	—	—	(2) 6 536,67
	ν	—	—	15 294,10
	^3D	—	—	3 370,85
$4p\,(^4S)\,^3P_1$ 18 667,43	λ	—	(4) 6 536,41	(2) 6 535,63
	ν	—	15 294,70	15 296,53
	^3D	—	3 372,73	3 370,90

		7 d (^4S)		
		$^3D_3$ 2476,16	$^3D_2$ 2473,85	$^3D_1$ 2471,83
$4p\,(^4S)\,^3P_2$ 18 663,79	λ beob.	(7) 6 175,85	(3) 6 174,97	?
	ν	16 187,63	16 189,94	?
	^3D	2 476,16	2 473,85	?
$4p\,(^4S)\,^3P_0$ 18 664,95	λ	—	—	(7d) 6 173,64
	ν	—	—	16 193,43
	^3D	—	—	2 471,52
$4p\,(^4S)\,^3P_1$ 18 667,43	λ	—	(7d) 6 173,64	(3) 6 172,81
	ν	—	16 193,43	16 195,60
	^3D	—	2 474,00	2 471,83

		$8d\,(^1S)$		
		$^3D_3$ 1893,2	$^3D_2$ 1891,0	$^3D_1$ 1889,3
$4p\,(^4S)\,^3P_2$ 18 663,79	λ beob.	(00) 5 961,19	?	?
	ν	16 770,54	?	?
	^3D	1 893,25	?	?
$4p\,(^4S)\,^3P_0$ 18 664,95	λ	—	—	?
	ν	—	—	?
	^3D	—	—	?
$4p\,(^4S)\,^3P_1$ 18 667,43	λ	—	(00) 5 959,11	(00) 5 958,51
	ν	—	16 776,39	16 778,08
	^3D	—	1 891,04	1 889,35

Tabelle 9. Hauptserie: $4s\,(^4S)\,^3S_1 - np\,(^4S)\,^3P_{0,1,2}$.

	$4p\,(^4S)\,^3P$		
	$^3P_1$ 18667,43	$^3P_0$ 18664,95	$^3P_2$ 18663,79
$4s\,(^4S)\,^3S_1$ 28 225,50	(8) 10 459,46	(4) 10 456,79	(10) 10 455,47
	9 558,07	9 560,55	9 561,76
	18 667,43	18 664,95	18 663,74

	$5p\,(^4S)\,^3P$			$6p\,(^4S)\,^3P$	$7p\,(^4S)\,^3P$
	$^3P_2$ 9287,45	$^3P_1$ 9286,37	$^3P_0$ 9284,33	5562,99	3183,46
$4s\,(^4S)\,^3S_1$ 28 225,50	(3) 5 278,91	(2) 5 278,61	(1) 5 278,04	(3) 4 411,34	(1) 3 992,16
	18 938,05	18 939,13	18 941,17	22 662,51	25 042,04
	9 287,45	9 286,37	9 284,33	5 562,99	3 183,46

Die Terme $3d\,(^4S)\,^5D$ und $3d\,(^4S)\,^3D$ können wegen ihrer ungünstigen Termlage nicht durch direkte Kombinationen angeschlossen werden. Der Anschluß ist über einen Term erfolgt, der von Frerichs als $4p\,(^2D)\,^3P_{0,1,2}$ gedeutet wurde, für den aber nach der hier vorgenommenen Zuordnung kein Platz mehr ist. Wenn der betreffende Term von uns als $4p\,(^2P)\,^3P_{0,1,2}$ gedeutet und auch so in der Termtabelle geführt wird, so geschieht das mit Vorbehalt, da die Termgröße gegen die Zuordnung spricht. Daß es sich um einen $mp\,^3P$-Term handelt, geht aus der Art der Kombination hervor. Für den Termanschluß ist diese Frage aber ohne Bedeutung.

Tabelle 10. $4s\,(^4S)\,^3S_1 - 4p\,(^2P)\,^3P$ (Wellenlängen nach Frerichs).

	$4p\,(^2P)\,^3P_2$	$4p\,(^2P)\,^3P_1$	$4p\,(^2P)\,^3P_0$
$4s\,(^4S)\,^3S_1$ 28 225,50	(2) 4 157,37	(1) 4 152,60	(0) 4 150,37
	24 045,17	24 074,53	24 087,47
	4 180,33	4 150,97	4 138,03

An diesen Term wird durch die Kombination $3\,d\,(^4S)\,{}^3D - 4\,p\,(^2P)\,{}^3P$ der Term $3\,d\,(^4S)\,{}^3D$ angeschlossen.

Tabelle 11. $3\,d\,(^4S)\,{}^3D - 4\,p\,(^2P)\,{}^3P$ (Wellenlängen nach Frerichs).

	$3\,d\,(^4S)\,{}^3D_1$ 15739,82	$3\,d\,(^4S)\,{}^3D_2$ 15730,97	$3\,d\,(^4S)\,{}^3D_3$ 15713,29
$4\,p\,(^2P)\,{}^3P_0$ 4138,03	(3) 8617,15	—	—
	11601,58	—	—
	15739,61	—	—
$4\,p\,(^2P)\,{}^3P_1$ 4150,97	(2) 8626,60	(4) 8633,18	—
	11588,87	11580,03	—
	15739,84	15731,00	—
$4\,p\,(^2P)\,{}^3P_2$ 4180,33	(0) 8648,52	(2) 8655,17	(3) 8668,42
	11559,49	11550,62	11532,96
	15739,82	15730,95	15713,29

Die von Frerichs gegebene Deutung dieses Terms als $4\,s\,(^2D)\,{}^3D_{1,2,3}$ läßt sich infolge der schon von ihm angegebenen Kombinationen $3\,d\,(^4S)\,{}^3D - n\,f\,(^4S)\,{}^5F$ und $3\,d\,(^4S)\,{}^3D - n\,f\,(^4S)\,{}^3F$ (Tabelle 12) die zur Festlegung der Terme $n\,f\,(^4S)\,{}^5F$ bzw. $n\,f\,(^4S)\,{}^3F$ dienen, nicht aufrechterhalten. Der Term kann vielmehr nur in der angegebenen Art gedeutet werden, wenn auch seine Lage im Vergleich mit $3\,d\,(^4S)\,{}^5D$ zu tief erscheint.

Die Normierung der d-Elektronen erfolgte abweichend von Frerichs in der von Ruedy[1]) und von v. Keussler[2]) angegebenen Art.

Tabelle 12.

	$3\,d\,(^4S)\,{}^3D_{1,2,3} - n\,f\,(^4S)\,{}^5F$		
	4413,33 $5\,f\,(^4S)\,{}^5F_{5,4,3,2,1}$	3061,82 $6\,f\,(^4S)\,{}^5F_{5,4,3,2,1}$	2247,34 $7\,f\,(^4S)\,{}^5F_{5,4,3,2,1}$
$3\,d\,(^4S)\,{}^3D_1$ 15739,82	(0) 8826,54	—	(0) 7409,46
	11326,35	—	13492,53
	4413,47	—	2247,29
$3\,d\,(^4S)\,{}^3D_2$ 15730,97	(1) 8833,47	(0) 7891,03	(0) 7414,20
	11317,46	12669,12	13483,92
	4413,51	3061,85	2247,05
$3\,d\,(^4S)\,{}^3D_3$ 15713,29	(3) 8847,28	(2) 7902,06	(2) 7424,16
	11299,79	12651,44	13465,83
	4413,50	3061,85	2247,44

[1]) J. E. Ruedy, a. a. O.
[2]) V. v. Keussler, ZS. f. Phys. **84**, 42, 1933.

	$3d\,(^4S)\,{}^3D_{1,2,3} - nf\,(^4S)\,{}^3F$		
	4412,23 $5f\,(^4S)\,{}^3F_{4,3,2}$	3060,92 $6f\,(^4S)\,{}^3F_{4,3,2}$	2246,59 $7f\,(^4S)\,{}^3F_{4,3,2}$
$3d\,(^4S)\,{}^3D_1$ 15 739,82	(0) 8 825,57	—	—
	11 327,60	—	—
	4 412,22	—	—
$3d\,(^4S)\,{}^3D_2$ 15 730,97	(0) 8 832,48	(0) 7 890,49	—
	11 318,73	12 670,00	—
	4 412,24	3 060,97	—
$3d\,(^4S)\,{}^3D_3$ 15 713,29	(0) 8 846,29	(1) 7 901,46	(1) 7 423,68
	11 301,06	12 652,41	13 466,70
	4 412,23	3 060,88	2 246,59

Durch die Kombination $3d\,(^4S)\,{}^5D - nf\,(^4S)\,{}^5F$ (Tabelle 13) werden dann schließlich noch die Terme $3d\,(^4S)\,{}^5D$ festgelegt.

8. Der angegebene Anschluß der Terme wird gestützt durch die Kombinationen $4p\,(^2D)\,{}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^1F, {}^1D - 3d\,(^4S)\,{}^5D, {}^3D$, die in Tabelle 14 zusammengestellt sind und sich aus den von Frerichs angegebenen ultraroten Linien ergeben.

9. Durch einzelne vollständige Multiplette (Tabelle 15, 16 und 17) wurden noch die Terme $3d\,(^2D)\,{}^3G_3, {}^3F_{2,3}\,{}^3D_{1,2,3}$ und $4s\,(^2P)\,{}^3P_{0,1,2}$ und $4p\,(^2P)\,{}^3D_{1,2,3}$ bestimmt. Der letzte Term wurde schon von Frerichs, wenn auch mit anderer Deutung bestimmt. Bezüglich unserer Zuordnung möchten wir die gleiche Bemerkung machen wie bei dem Term $4p\,(^2P)\,{}^3P$ (vgl. Abschnitt 7.). Der Term $4s\,(^2P)\,{}^3P_{0,1,2}$ ist auch von Ruedy durch ultraviolette Kombinationen ermittelt worden, doch weicht der von ihm gegebene Wert ${}^3P_2$ von dem hier mitgeteilten wesentlich ab.

10. In der Tabelle 18 wird eine Zusammenstellung aller bisher ermittelten Terme des S I-Spektrums mit der neuen Normierung gegeben. Zur Vollständigkeit sind auch die noch zu erwartenden, noch nicht gefundenen Terme mit den Symbolen angegeben. Durch Serienformeln extrapolierte Termwerte sind abgerundet und durch den Zusatz „ber." gekennzeichnet. Auf welche Arbeiten die einzelnen Terme zurückgehen, ist in der Tabelle nicht weiter vermerkt, geht vielmehr aus dem Text der vorliegenden Arbeit hervor.

11. Wie aus der Tabelle 1, Ziffer 4 zu ersehen ist, sind noch eine sehr große Anzahl Linien, die bei der von uns gewählten Entladungsform auftreten, noch nicht eingeordnet. Es ist als sicher anzunehmen, daß es sich

Tabelle 13.

Serie: $4d\,(^4S)\,{}^5D - nf\,(^4S)\,{}^5F$.

		4 f : 6951	5 f : 4413,33	6 f : 3061,82	7 f : 2247,34	8 f : 1718,62	9 f : 1345
${}^5D_3$: 15 666,13	λ	(1 diff.) 11 472	(7) 8 884,23	(7) 7 931,63	(3) 7 450,18	(2) 7 167,76	—
	ν beob.	8 715	11 252,81	12 604,29	13 418,79	13 947,78	—
	mf	6 951,13	4 413,32	3 061,84	2 247,34	1 718,35	—
${}^5D_2$: 15 668,35	λ	—	(5) 8 882,47	(5) 7 930,23	(2) 7 448,95	(2) 7 166,64	—
	ν beob.	—	11 255,04	12 606,51	13 421,00	13 949,75	—
	mf	—	4 413,34	3 061,84	2 247,35	1 718,60	—
${}^5D_1$: 15 670,62	λ	—	(3) 8 880,70	(3) 7 928,80	(1) 7 447,68	(0) 7 165,53	—
	ν beob.	—	11 257,28	12 608,79	13 423,29	13 951,98	—
	mf	—	4 413,34	3 061,83	2 247,33	1 718,64	—
${}^5D_0$: 15 671,90	λ	(1 diff.) 11 464	(1) 8 879,62	(1) 7 927,98	(0) 7 446,97	(2 überl.) 7 165,12	—
	ν beob.	8 721	11 258,65	12 610,09	13 424,57	13 952,73	—
	mf	6 950,90	4 413,25	3 061,81	2 247,33	1 719,17	—
${}^5D_4$: 15 678,45	λ	(1) 11 453	(9) 8 874,53	(9) 7 923,85	(5) 7 443,31	(4) 7 161,43	(0) 6 974,8
	ν beob.	8 730	11 265,11	12 616,66	13 431,19	13 959,84	14 333,4
	mf	6 948,45	4 413,34	3 061,79	2 247,26	1 718,61	1 345

Tabelle

	$4p\,(^2D)\,{}^3D_1$ 5146,30	$4p\,(^2D)\,{}^3D_2$ 5120,33	$4p\,(^2D)\,{}^3D_3$ 5093,12	$4p\,(^2D)\,{}^1D_2$ 5409,60	$4p\,(^2D)\,{}^3F_2$ 5404,00
$3d\,(^4S)\,{}^3D_1$ 15 739,82	(8) 9 437,11	?	—	(1) 9 677,50	(10) 9 672,34
	10 593,54	?	—	10 330,41	10 335,92
	5 146,28	?	—	5 409,41	5 403,90
$3d\,(^4S)\,{}^3D_2$ 15 730,97	(2) 9 445,03	(8) 9 421,93	?	(2) 9 686,11	(10) 9 680,80
	10 584,66	10 610,62	?	10 321,22	10 326,87
	5 146,31	5 120,35	?	5 409,75	5 404,10
$3d\,(^4S)\,{}^3D_3$ 15 713,29	—	(2) 9 437,11	(8) 9 413,46	?	(8) 9 697,33
	—	10 592,99	10 620,17	?	10 309,28
	—	5 120,30	5 093,12	?	5 404,01
$3d\,(^4S)\,{}^5D_4$ 15 678,45	—	—	?	—	—
	—	—	?	—	—
	—	—	?	—	—
$3d\,(^4S)\,{}^5D_0$ 15 671,90	(0) 9 498,04	—	—	—	—
	10 525,59	—	—	—	—
	5 146,31	—	—	—	—
$3d\,(^4S)\,{}^5D_1$ 15 670,62	(2) 9 499,16	?	—	?	?
	10 524,35	?	—	?	?
	5 146,27	?	—	?	?
$3d\,(^4S)\,{}^5D_2$ 15 668,35	(1) 9 501,21	(3) 9 477,86	?	?	(8) 9 739,74
	10 522,09	10 548,00	?	?	10 264,38
	5 146,26	5 120,35	?	?	5 403,97
$3d\,(^4S)\,{}^5D_3$ 15 666,13	—	(1) 9 479,83	(4) 9 455,43	?	(5) 9 741,93
	—	10 545,81	10 573,03	?	10 262,08
	—	5 120,32	5 093,10	?	5 404,05

Tabelle 14.

$D)\ ^3F_2$ 4,00	$4\,p\,(^2D)\ ^3F_3$ 5353,44	$4\,p\,(^2D)\ ^3F_4$ 5335,97	$4\,p\,(^2D)\ ^1F_3$ 5445,96	$4\,p\,(^2D)\ ^3P_2$ 5665,56	$4\,p\,(^2D)\ ^3P_1$ 5705,39	$4\,p\,(^2D)\ ^3P_0$ 5692,14
672,34	—	—	—	(0) 9 923,60	(3) 9 963,02	(8) 9 949,84
335,92	—	—	—	10 074,25	10 034,38	10 047,68
403,90	—	—	—	5 665,57	5 705,44	5 692,14
680,80	(5) 9 633,78	—	?	(8) 9 932,26	(0) 9 971,71	—
326,87	10 377,32	—	?	10 065,47	10 025,64	—
404,10	5 353,65	—	?	5 665,50	5 705,33	—
697,33	(12) 9 649,94	(5) 9 633,78	(3) 9 736,95	(8) 9 949,68	—	—
309,28	10 359,94	10 377,32	10 267,33	10 047,68	—	—
404,01	5 353,35	5 335,97	5 445,96	5 665,61	—	—
—	?	?	?	—	—	—
—	?	?	?	—	—	—
—	?	?	?	—	—	—
—	—	—	—	—	(0) 10 031,29	—
—	—	—	—	—	9 966,06	—
—	—	—	—	—	5 705,84	—
?	—	—	—	?	(1) 10 032,48	(3) 10 018,83
?	—	—	—	?	9 964,87	9 978,45
?	—	—	—	?	5 705,75	5 692,17
739,74	(1) 9 691,64	—	?	9 995,56	(0) 10 034,63	—
264,38	10 315,33	—	?	(0) 10 001,70	9 962,74	—
403,97	5 353,02	—	?	5 666,65	5 705,61	—
741,93	(10) 9 693,68	(1) 9 677,50	?	(0) 9 996,93	—	—
262,08	10 313,16	10 330,41	?	10 000,34	—	—
404,05	5 352,97	5 335,72	?	5 665,79	—	—

Tabelle 15. $4p\,(^4S)\,{}^3P - 3d\,(^2D)\,\ldots$

	$3d\,(^2D)\,{}^3G_3$ 6441,17	$3d\,(^2D)\,{}^3F_2$ 6375,27	$3d\,(^2D)\,{}^3F_3$ 6376,50
$4p\,(^4S)\,{}^3P_2$ 18 663,79	(2) 8 179,31 12 222,62 6 441,17	(1) 8 135,45 12 288,51 6 375,28	(3) 8 136,26 12 287,29 6 376,50
$4p\,(^4S)\,{}^3P_0$ 18 664,95	— — —	— — —	— — —
$4p\,(^4S)\,{}^3P_1$ 18 667,43	— — —	(0) 8 133,02 12 292,17 6 375,26	— — —

	$3d\,(^2D)\,{}^3D_1$ 6395,14	$3d\,(^2D)\,{}^3D_2$ 6360,15	$3d\,(^2D)\,{}^3D_3$ 6368,99
$4p\,(^4S)\,{}^3P_2$ 18 663,79	? ? ?	(3) 8 125,46 12 303,62 6 360,17	(5) 8 131,29 12 294,80 6 368,99
$4p\,(^4S)\,{}^3P_0$ 18 664,95	(3) 8 147,82 12 269,81 6 395,14	— — —	— — —
$4p\,(^4S)\,{}^3P_1$ 18 667,43	? ? ?	(4) 8 123,00 12 307,30 6 360,13	— — —

Tabelle 16. $3d\,(^4S)\,{}^3D_{1,2,3} - 4p\,(^2P)\,{}^3D_{1,2,3}$.

	${}^3D_3$ 15 713,29	${}^3D_2$ 15 730,97	${}^3D_1$ 15 739,82
$4p\,(^2P)\,{}^3D_{1,2,3}$ 2560,6	(2) 7 600,76 13 152,97 2 560,32	(1) 7 590,79 13 170,23 2 560,74	(0) 7 585,74 13 178,99 2 560,83

Tabelle 17. $4p\,(^4S)\,{}^3P_{0,1,2} - 4s\,(^2P)\,{}^3P_{0,1,2}$.

	$4s\,(^2P)\,{}^3P_0$ 6420,64	$4s\,(^2P)\,{}^3P_1$ 6406,06	$4s\,(^2P)\,{}^3P_2$ 6398,40
$4p\,(^4S)\,{}^3P_2$ 18 663,79	— — —	(1) 8 155,93 12 257,64 6 406,10	(2) 8 150,75 12 265,44 6 398,30
$4p\,(^4S)\,{}^3P_0$ 18 664,95	— — —	(1) 8 155,09 12 258,91 6 406,04	— — —
$4p\,(^4S)\,{}^3P_1$ 18 667,43	(1) 8 163,16 12 246,79 6 420,64	(1) 8 153,44 12 261,39 6 406,04	(5) 8 148,42 12 268,93 6 398,50

um Schwefellinien handelt, da Linien, die Verunreinigungen zuzuschreiben sind, restlos entfernt wurden. Ob sie aber dem Spektrum von S I oder einem Funkenspektrum zuzuordnen sind, ließ sich bis jetzt nicht entscheiden. Immerhin kann schon jetzt darauf hingewiesen werden, daß auch bei diesen Linien gesetzmäßige Lagerungen festgestellt werden konnten. Die bei den Aufnahmen als dem Funkenspektrum zugehörigen Linien sind in der nachfolgenden Arbeit angegeben.

Tabelle 18. Termtabelle des S I-Spektrums.

$3s^2 3p^3 3p$	$^3P_2$: 83 553 $^3P_1$: 83 155 $^3P_0$: 82 980	$^1D_2$: 74 312	$^1S_0$: 64 519
	Grenze:	Grenze:	Grenze:
	$3s^2 3p^3 : {}^4S = 0$	$3s^2 3p^3 : {}^2D = \begin{cases} -14883 \\ -14851 \end{cases}$	$3s^2 3p^3 : {}^2P = \begin{cases} -24572 \\ -24524 \end{cases}$
$3d$	$^5D_4$: 15 678,45 $^5D_0$: 15 671,90 $^5D_1$: 15 670,62 $^5D_2$: 15 668,35 $^5D_3$: 15 666,13 $^3D_1$: 15 739,82 $^3D_2$: 15 730,97 $^3D_3$: 15 713,29	$^3G_3$: 6 441,17 $^3G_{4,5}$: — $^3F_2$: 6 375,27 $^3F_3$: 6 376,50 $^3D_1$: 6 395,14 $^3D_2$: 6 360,15 $^3D_3$: 6 368,99 $^3P_{0,1,2}$ $^3S_1$ $^1G_4$ $^1F_3$ $^1D_2$ $^1P_1$ $^1S_0$	$^3F_{4,3,2}$: — $^3D_{3,2,1}$: — $^3P_{2,1,0}$: — $^1F_3$: — $^1D_2$: — $^1P_1$: —
$4s$	$^5S_2$: 30 934,49 $^3S_1$: 28 225,50	$^3D_{1,2,3}$: 13 384 $^1D_2$: 14 312	$^3P_0$: 6 420,64 $^3P_1$: 6 406,06 $^3P_2$: 6 398,40 $^1P_1$: 5 264
$4p$	$^5P_1$: 20 112,07 $^5P_2$: 20 101,01 $^5P_3$: 20 083,10 $^3P_1$: 18 667,43 $^3P_0$: 18 664,95 $^3P_2$: 18 663,79	$^3F_2$: 5 404,00 $^3F_3$: 5 353 $^3F_4$: 5 335,97 $^3D_1$: 5 146,30 $^3D_2$: 5 120,33 $^3D_3$: 5 093,12 $^3P_0$: 5 692,14 $^3P_1$: 5 705,39 $^3P_2$: 5 665,56 $^1F_3$: 5 445,96 $^1D_2$: 5 409,6 $^1P_1$: —	$^3D_{1,2,3}$: 2 560,6 $^3P_0$: 4 138,03 $^3P_1$: 4 150,97 $^3P_2$: 4 180,33 $^3S_1$: — $^1D_2$: — $^1P_2$: — $^1S_0$: — (vgl. Bemerkung S. 68)

$4d$	$^5D_4$: 8 584,99 $^5D_3$: 8 584,05 $^5D_2$: 8 583,05 $^5D_1$: 8 582,09 $^5D_0$: 8 581,46 $^3D_1$: 7 604,50 $^3D_2$: 7 604,00 $^3D_3$: 7 599,88	$6d$	$^5D_{4,3,2,1,0}$: 3 565,82 $^3D_1$: 3 370,87 $^3D_2$: 3 372,74 $^3D_3$: 3 374,14
$4f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 6 951 $^3F_{4,3,2}$: —	$6f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 3 061,82 $^3F_{4,3,2}$: 3 060,92
$5s$	$^5S_2$: 12 862 ber. $^3S_1$: 12 203	$7s$	$^5S_2$: 4 500,13 $^3S_1$: 4 370,93
$5p$	$^5P_1$: 9 646,84 $^5P_2$: 9 643,21 $^5P_3$: 9 637,23 $^3P_2$: 9 287,45 $^3P_1$: 9 286,37 $^3P_0$: 9 284,33	$7p$	$^5P_{1,2,3}$: 3 747,45 $^3P_{0,1,2}$: 3 183,46
$5d$	$^5D_{4,3,2,1,0}$: 5 287,64 $^3D_1$: 4 863,67 $^3D_3$: 4 864,44 $^3D_2$: 4 864,8	$7d$	$^5D_{4,3,2,1,0}$: 2 562,77 $^3D_1$: 2 471,8 $^3D_2$: 2 473,9 $^3D_3$: 2 476,1
$5f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 4 413,4 $^3F_{4,3,2}$: 4 412,23	$7f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 2 247,30 $^3F_{4,3,2}$: 2 246,59
$6s$	$^5S_2$: 7 094,14 $^3S_1$: 6 835,76	$8s$	$^5S_2$: 3 109,06 $^3S_1$: 3 034,68
$6p$	$^5P_1$: 5 703,95 $^5P_2$: 5 701,83 $^5P_3$: 5 698,96 $^3P_{0,1,2}$: 5 562,99	$8p$	nicht beobachtet
		$8d$	$^5D_{4,3,2,1,0}$: 1 929,35 $^3D_1$: 1 889,3 $^3D_2$: 1 891,0 $^3D_3$: 1 893,2
		$8f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 1 718,5
		$9s$	$^5S_2$: 2 276,56
		$9p$	nicht beobachtet
		$9d$	$^5D_{4,3,2,1,0}$: 1 504,34
		$9f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 1 345
		$10s$	$^5S_2$: 1 738,80
		$3s\,3p^4\,3p$	$^3P_2$: 11 532 $^3P_1$: 11 173 [1] $^3P_0$: 10 981

Die zur Verwendung gekommene Rechenmaschine sowie den Komparator hat die *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Ferner danken wir der I. G. Farben, Werk Griesheim für die entgegenkommende dauernde kostenlose Belieferung mit flüssiger Luft auf das beste.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, August 1933.

[1]) J. J. Hopfield u. G. Dieke, Phys. Rev. **27**, 638, 1926.

Zum Schwefelfunkenspektrum S II.

Von **O. Bartelt** und **L. Eckstein** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 13. August 1933.)

Es werden Wellenlängen des Schwefelfunkenspektrums mitgeteilt und ihre Deutung als Kombinationen bekannter Terme gegeben; ferner werden als neue Terme ermittelt: $3s^2\,3p^2\,3d\,{}^4P$ und $3s^2\,3p^2\,5p\,{}^4S\,{}^4P\,{}^4D$.

Bei der in der vorhergehenden Arbeit dargestellten Untersuchung des Schwefelspektrums traten bei Anregung mit kondensierter Entladung neben den Bogenlinien auch die Linien des Funkenspektrums stark hervor. Die experimentelle Trennung der Spektren der einzelnen Ionisationsstufen durch Änderung der Anregungsbedingungen gelang dabei aber nicht, und so wurden, um die Wellenlängentabelle des S I-Spektrums möglichst von Linien des S II-Spektrums zu befreien, alle Kombinationsmöglichkeiten zwischen den bekannten Termen des S II-Spektrums systematisch geprüft. Diese Terme sind durch die Arbeiten von S. B. Ingram[1]), L. und E. Bloch[2]) und M. Gilles[3]) ziemlich vollständig bekannt. Es gelang, außer der Vervollständigung mehrerer Multiplette auch die Terme $3d\,{}^4P_{1/2\,3/2\,5/2}$ und $5p\,{}^4S_{3/2}\,{}^4P_{1/2\,3/2\,5/2}\,{}^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2}$ durch vollständige Multiplette zu bestimmen.

In Tabelle 1 sind die neu beobachteten und klassifizierten, von L. und E. Bloch und M. Gilles nicht aufgeführten, Linien zusammengestellt. Außerdem sind Intensitätsangaben gemacht und berechnete bzw. beobachtete Wellenzahlen angegeben. Der Berechnung liegen die Termwerte von M. Gilles zugrunde. Die manchmal relativ große Abweichung läßt sich durch einen systematischen, von der Wellenlänge abhängigen Fehler der Messungen von M. Gilles erklären. Unsere Wellenlängen stimmen mit den Werten von Bloch überein.

Von einer systematischen Neuberechnung der gesamten Termtabelle des S II wurde, da uns keine ultravioletten Aufnahmen zur Verfügung standen, abgesehen.

In Tabelle 2a bis 2e sind die neuen Multiplette zusammengestellt. Tabelle 3 gibt das neue Multiplett, das zur Bestimmung des Termes $3d\,{}^4P_{1/2\,3/2\,5/2}$ dient. Tabelle 4 zeigt die Multiplette, die zur Bestimmung der Terme $3s^2\,3p^2\,5p\,{}^4S_{3/2}\,{}^4P_{1/2\,3/2\,5/2}\,{}^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2}$ benutzt wurden. Weitere Kombinationen dieser neuen Terme wurden nicht gefunden, so daß die Terme $5p\,{}^4P_{1/2}$ und $5p\,{}^4D_{1/2}$ nicht eindeutig festgelegt sind.

---

[1]) S. B. Ingram, Phys. Rev. **32**, 172, 318, 1928.
[2]) L. u. E. Bloch, Ann. de phys. **12**, 1, 1929.
[3]) M. Gilles, ebenda **15**, 267, 1931.

Tabelle 1.

Intensität	λ I. A.	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination
(0)	8522,64	11 730,23	11 730,2	$4\,p'\,^2F_{5/2} - 4\,d\,^4F_{3/2}$
(1)	8520,23	11 733,55	11 733,7	$3\,d\,^2D_{5/2} - 4\,p\,^4S_{3/2}$
(0)	8515,48	11 740,10	11 740,0	$4\,s'\,^2D_{3/2} - 4\,p\,^2P_{1/2}$
(0)	8425,37	11 865,66	11 865,1	$4\,p'\,^2F_{5/2} - 4\,d\,^4F_{5/2}$
(0)	8422,39	11 869,86	11 869,9	$4\,s'\,^2D_{5/2} - 4\,p\,^2P_{3/2}$
(1)	8377,79	11 933,04	11 932,7	$3\,d\,^4P_{1/2} - 4\,p\,^4D_{1/2}$
(1)	8361,95	11 955,6	11 954,6	$3\,d\,^4P_{3/2} - 4\,p\,^4D_{1/2}$
(0)	8273,46	12 083,52	12 083,9	$3\,d\,^4P_{1/2} - 4\,p\,^4D_{3/2}$
(2)	8258,27	12 105,75	12 105,8	$3\,d\,^4P_{3/2} - 4\,p\,^4D_{3/2}$
(0)	8233,30	12 142,46	12 142,4	$4\,d\,^4F_{7/2} - 5\,p\,^4D_{5/2}$
(2)	8225,15	12 154,50	12 154,6	$4\,d\,^4F_{7/2} - 5\,p\,^4P_{5/2}$
(1)	8223,16	12 157,44	12 157,4	$4\,d\,^4F_{5/2} - 5\,p\,^4D_{3/2}$ $4\,d\,^4F_{7/2} - 5\,p\,^4D_{7/2}$
(1)	8222,15	12 158,93	12 158,9	$4\,d\,^4F_{3/2} - 5\,p\,^4D_{1/2}$
(0)	8221,63	12 159,70	12 159,2	$3\,d\,^4P_{5/2} - 4\,p\,^4D_{3/2}$
(2)	8179,31	12 222,62	12 222,8	$4\,d\,^4F_{5/2} - 5\,p\,^4P_{3/2}$
(0)	8133,02	12 292,17	12 292,3	$4\,d\,^4F_{3/2} - 5\,p\,^4D_{3/2}$
(0)	8114,93	12 319,58	12 319,6	$4\,d\,^4F_{3/2} - 5\,p\,^4P_{1/2}$
(0)	8093,25	12 352,57	12 352,7	$4\,d\,^4F_{5/2} - 5\,p\,^4D_{5/2}$
(0)	8089,86	12 357,76	12 357,7	$4\,d\,^4F_{3/2} - 5\,p\,^4P_{3/2}$
(0)	8086,67	12 362,63	12 362,6	$3\,d\,^4P_{3/2} - 4\,p\,^4D_{5/2}$
(0)	8085,29	12 364,74	12 364,9	$4\,d\,^4F_{5/2} - 5\,p\,^4P_{5/2}$
(0)	8051,91	12 416,01	12 416,0	$3\,d\,^4P_{5/2} - 4\,p\,^4D_{5/2}$
(1)	8018,70	12 467,42	12 467,8	$4\,d\,^4F_{7/2} - 5\,p\,^4D_{7/2}$
(1)	8005,24	12 488,39	12 487,6	$4\,d\,^4F_{3/2} - 5\,p\,^4D_{5/2}$
(0)	7997,85	12 499,93	12 499,8	$4\,d\,^4F_{3/2} - 5\,p\,^4P_{5/2}$
(1)	7885,26	12 678,41	12 678,1	$4\,d\,^4F_{5/2} - 5\,p\,^4D_{7/2}$
(0)	7821,47	12 781,81	12 782,1	$3\,d\,^4P_{5/2} - 4\,p\,^4D_{7/2}$
(00)	7745,05	12 907,92	12 907,9	$4\,d\,^4F_{5/2} - 5\,p\,^4S_{3/2}$
(0)	7665,02	13 042,70	13 042,8	$4\,d\,^4F_{3/2} - 5\,p\,^4S_{3/2}$
(0)	7509,03	13 313,64	13 313,6	$3\,d\,^2F_{7/2} - 4\,p\,^4D_{7/2}$
(0)	7337,61	13 624,67	13 624,5	$3\,d\,^4D_{3/2} - 4\,p\,^4D_{1/2}$
(0)	7317,03	13 662,99	13 662,5	$3\,d\,^4D_{1/2} - 4\,p\,^4D_{1/2}$
(1)	7273,20	13 745,32	13 744,7	$3\,d\,^4D_{5/2} - 4\,p\,^4D_{3/2}$
(1)	7256,96	13 776,08	13 775,7	$3\,d\,^4D_{3/2} - 4\,p\,^4D_{3/2}$
(0)	7236,91	13 814,25	13 813,7	$3\,d\,^4D_{1/2} - 4\,p\,^4D_{3/2}$
(1)	7139,79	14 002,16	14 001,5	$3\,d\,^4D_{5/2} - 4\,p\,^4D_{5/2}$
(0)	6386,48	15 653,79	15 653,7	
(1)	5362,69	18 642,19	18 642,4	$4\,p\,^2P_{1/2} - 5\,s\,^2P_{3/2}$
(1)	5198,89	19 229,54	19 229,8	$4\,p\,^4S_{3/2} - 5\,s\,^4P_{1/2}$
(2)	5126,13[1])	19 502,48	19 502,5	$4\,p\,^4S_{3/2} - 5\,s\,^4P_{3/2}$
(1)	4883,73	20 470,45	20 470,8	$4\,p\,^4P_{1/2} - 5\,s\,^4P_{1/2}$
(00)	4590,73	21 776,95	21 776,9	$4\,p\,^4P_{5/2} - 5\,s\,^2P_{3/2}$
(0)	4255,01	23 495,11	23 495,5	$4\,p\,^4D_{7/2} - 4\,d\,^4F_{5/2}$
(00)	4150,6	24 086,1	24 085,9	$4\,p\,^4D_{1/2} - 5\,s\,^2P_{3/2}$
(5)	3792,46	26 360,65	26 360,8	$4\,p\,^4P_{1/2} - 4\,d\,^4P_{1/2}$

[1]) Bei S. B. Ingram a. a. O. 5125,78 $4\,p\,S_2 - 5\,s\,P_2$?

Tabelle 2a.

$3\,s^2\,3\,p^2\,3\,d\,{}^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2} - 3\,s^2\,3\,p^2\,4p\,{}^4D_{1/2\,3/2\,5/2\,7/2}$.

	$3\,d\,{}^4D_{1/2}$ 74662	$3\,d\,{}^4D_{3/2}$ 74624	$3\,d\,{}^4D_{5/2}$ 74593	$3\,d\,{}^4D_{7/2}$ 74545
$4\,p\,{}^4D_{1/2}$ 60 999,5	13 662,5 ber. 13 662,99 (0)	13 624,5 ber. 13 624,67 (0)	— —	— —
$4\,p\,{}^4D_{3/2}$ 60 848,3	13 813,7 ber. 13 814,25 (0)	13 775,7 ber. 13 776,08 (1)	13 744,7 ber. 13 745,32 (1)	— —
$4\,p\,{}^4D_{5/2}$ 60 591,5	— —	14 032,5 ber. [ ]	14 001,5 ber. 14 002,16 (1)	13 953,5 ber. 13 953,75 (1)
$4\,p\,{}^4D_{7/2}$ 60 225,4	— —	— —	14 367,6 ber. 14 368,24 (0)	14 319,6 ber. 14 319,85 (1)

Tabelle 2b.

$3\,s^2\,3\,p^2\,4\,p\,{}^4S_{3/2} - 3\,s^2\,3\,p^2\,5\,s\,{}^4P_{1/2\,3/2\,5/2}$.

	$5\,s\,{}^4P_{3/2}$ 37 828,2	$5\,s\,{}^4P_{3/2}$ 38 293,3	$5\,s\,{}^4P_{1/2}$ 38 566
$4\,p\,{}^4S_{3/2}$ 57 795,8	19 967,6 ber. 19 967,60 (1)	19 502,5 ber. 19 502,48 (0)	19 229,8 ber. 19 229,54 (1)

Tabelle 2c.

$3\,s^2\,3\,p^2\,4\,s'\,{}^2D_{3/2\,5/2} - 3\,s^2\,3\,p^2\,4\,p\,{}^2P_{1/2\,3/2}$.

	$4\,s'\,{}^2D_{3/2}$ 67 296,0	$4\,s'\,{}^2D_{5/2}$ 67 294,5
$4\,p\,{}^2P_{1/2}$ 55 556,02	11 739,98 ber. 11 740,10 (0)	— —
$4\,p\,{}^2P_{3/2}$ 55 424,6	11 871,4 ber. ?	11 869,9 ber. 11 869,86 (0)

Tabelle 2d.

$3\,s^2\,3\,p^2\,3\,d\,{}^2D_{3/2\,5/2} - 3\,s^2\,3\,p^2\,4\,p\,{}^4S_{3/2}$.

	$3\,d\,{}^2D_{3/2}$ 69 529,5	$3\,d\,{}^2D_{5/2}$ 69 582,4
$4\,p\,{}^4S_{3/2}$ 57 795,8	11 733,7 ber. 11 733,55 (1)	11 786,6 ber. —

Tabelle 3.

$3\,s^2\,3\,p^2\,3\,d\,{}^4P_{1/2\;3/2\;5/2} - 3\,s^2\,3\,p^2\,4\,p\,{}^4D_{1/2\;3/2\;5/2\;7/2}$.

	$4\,p\,{}^4D_{1/2}$ 60 999,5	$4\,p\,{}^4D_{3/2}$ 60 848,3	$4\,p\,{}^4D_{5/2}$ 60 591,5	$4\,p\,{}^4D_{7/2}$ 60 225,4
$3\,d\,{}^4P_{1/2}$	(1) 8 377,79	(0) 8 273,46	—	—
	11 933,04	12 083,52	—	—
72 932,2	11 932,7 ber.	12 083,9 ber.	—	—
$3\,d\,{}^4P_{3/2}$	(1) 8 361,95	(2) 8 258,27	(0) 8 086,67	—
	11 955,6	12 105,75	12 362,63	—
72 954,1	11 954,6 ber.	12 105,8 ber.	12 362,6 ber.	—
$3\,d\,{}^4P_{5/2}$	—	(0) 8 221,63	(0) 8 051,91	(0) 7 821,47
	—	12 159,70	12 416,01	12 781,81
73 007,5	—	12 159,2 ber.	12 416,0 ber.	12 782,1 ber.

Tabelle 4.

$3\,s^2\,3\,p^2\,4\,d\,{}^4F_{3/2\;5/2\;7/2\;9/2} - 3\,s^2\,3\,p^2\,5\,p\,{}^4S_{3/2}\;{}^4P_{1/2\;3/2\;5/2}\;{}^4D_{1/2\;3/2\;5/2\;7/2}$.

	$4\,d\,{}^4F_{3/2}$ 36 864,8	$4\,d\,{}^4F_{5/2}$ 36 729,9	$4\,d\,{}^4F_{7/2}$ 36 519,6	$4\,d\,{}^4F_{9/2}$ 36 209,0
$5\,p\,{}^4S_{3/2}$	(0) 7 665,02	(00) 7 745,05	—	—
	13 042,70	12 907,92	—	—
23 822,05	13 042,8 ber.	12 907,9 ber.	—	—
$5\,p\,{}^4P_{1/2}$	(0) 8 114,93	—	—	—
	12 319,58	—	—	—
24 545,2	12 319,6 ber.	—	—	—
$5\,p\,{}^4P_{3/2}$	(0) 8 089,86	(2) 8 179,31	—	—
	12 357,76	12 222,62	—	—
24 507,1	12 357,7 ber.	12 222,8 ber.	—	—
$5\,p\,{}^4P_{5/2}$	(0) 7 997,85	(0) 8 085,29	(2) 8 225,15	—
	12 499,93	12 364,74	12 154,50	—
24 365,0	12 499,8 ber.	12 364,9 ber.	12 154,6 ber.	—
$5\,p\,{}^4D_{1/2}$	(1) 8 222,15	—	—	—
	12 158,93	—	—	—
24 705,9	12 158,9 ber.	—	—	—
$5\,p\,{}^4D_{3/2}$	(0) 8 133,02	(1) 8 223,16	—	—
	12 292,17	12 157,44	—	—
24 572,5	12 292,3 ber.	12 157,4 ber.	—	—
$5\,p\,{}^4D_{5/2}$	(1) 8 005,24	(0) 8 093,25	(0) 8 233,30	—
	12 488,39	12 352,57	12 142,46	—
24 377,2	12 487,6 ber.	12 352,7 ber.	12 142,4 ber.	—
$5\,p\,{}^4D_{7/2}$	—	(1) 7 885,26	(1) 8 018,70	(1) 8 223,16
	—	12 678,41	12 467,42	12 157,44
24 051,8	—	12 678,1 ber.	12 467,8 ber.	12 157,2 ber.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die bei den Aufnahmen stark hervortretenden Linien 8314,73 (10) und 7967,43 (10), deren Klassifikation mit bekannten Termen bis jetzt weder im S I noch S II möglich ist, sich als Kombinationen eines Terms 63339,54 mit dem Term $4s\,^2P_{1/2\,3/2}$ darstellen lassen. Der Term kombiniert ferner durch die Linie 6386,5, die von Bloch irrtümlich als $4s\,^4P - 4p\,^2S$ gedeutet wurde, mit $4s\,^4P_{3/2}$. In dem Termschema des S II läßt sich allerdings keine Zuordnung des Terms 63339,54 angeben. Im Sonnenspektrum[1]) findet sich die Linie 8134,73 (— 2) in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung, während die Linie 7967,12 (— 2) eine starke Abweichung zeigt, so daß deren Identifikation zweifelhaft ist. Über weitere Koinzidenzen von Linien des Schwefelfunkenspektrums mit Linien des Sonnenspektrums wird an anderer Stelle berichtet[2]).

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, August 1933.

[1]) K. W. Meissner, ZS. f. Astrophys. **6**, 330, 1933.
[2]) O. Bartelt u. L. Eckstein, ZS. f. Astrophys. im Druck.

Elektroneninterferenzen an mechanisch bearbeiteten Oberflächen.

Von **H. Raether** in München.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1933.)

Teil I. Es werden mittels Elektroneninterferenzen die Veränderungen verfolgt, die polykristalline Metallflächen durch Ritzen, Schmirgeln, Polieren, Drücken und Hämmern erleiden. Geritzte sowie grob geschmirgelte Flächen liefern wenig intensive Debye-Scherrer-Ringe des betreffenden Materials, die nach Anwendung feinerer Schmirgel gegenüber dem Untergrund erheblich an Intensität zunehmen und sich etwas verbreitern. Diese Interferenzen kommen an dünnen Kristallzacken zustande, durch die der Elektronenstrahl hindurchtritt; Verringerung der Zackenhöhe infolge besserer Ausglättung verursacht Ringverbreiterung. Werden die fein geschmirgelten Flächen mit einem Polierstahl gedrückt, poliert oder gehämmert, so erhalten sie einen spiegelnden Glas (Metallspiegel). Diese Änderung des optischen Aussehens macht sich auch im Beugungsbild der Elektronen bemerkbar, da diese so bearbeiteten Flächen ein Diagramm mit zwei breiten Interferenzringen geben, deren zugehörige Netzebenenabstände für die angeführten Bearbeitungsmethoden gleich sind und sich bei den verschiedenen Metallen wenig unterscheiden. Es wird vorgeschlagen, diese Interferenzen als Beugungsmaxima einer „einatomigen Flüssigkeit" der Metallatome zu deuten, die infolge der Bearbeitung in der obersten Metallschicht entsteht; als Streuperiode tritt dann der mittlere Abstand benachbarter Atome auf, welcher bei den verschiedenen Metallen zwischen 2,8 und 2,9 Å liegt.

In *Teil II* werden Einkristallflächen von Nichtmetallen [Na Cl, $CaCO_3$, CaF_2, FeS_2 und C (Graphit)] geritzt, geschmirgelt und poliert und die parallelgehenden Veränderungen studiert. An geritzten und geschmirgelten Flächen ergeben sich einerseits (FeS_2, C) Kreuzgitterbilder, die bei Pyrit auf Durchstrahlung eines genügend dünnen Kristallsplitters, bei Graphit hingegen als Raumgitterinterferenzen bei Durchstrahlung dünner Kanten von Graphitblättchen entstehen. Andere Flächen hingegen (Na Cl, Fe_2O_3, Al_2O_3) geben gewöhnliche Pulverdiagramme, da bei diesen im Gegensatz zu den obigen Substanzen ein feinkristallines Pulver entsteht und in dünner Schicht die bearbeitete Fläche bedeckt. Nach sorgfältiger Politur zeigen die Pulverdiagramme starke Faserstruktur (Na Cl, CaF_2). An gewissen Stellen der polierten Flächen (CaF_2, $CaCO_3$) entstehen Einkristallreflexionen, deren Verschiebung nach kleineren Winkeln auf einen Brechungseffekt (positives inneres Potential) hinweist. Durch Polieren wird offenbar das entstandene Kristallpulver abgetragen und es findet eine Annäherung an den ungestörten Einkristall statt. Die Kriställchen dieser wenigen gestörten Schichten sind so stark ausgerichtet, daß der Elektronenstrahl an der glatten Fläche keine Gelegenheit mehr findet, Zacken zu durchstrahlen, sondern an den Oberflächen der Kriställchen gespiegelt wird.

Einleitung.

Während sich das bisherige Anwendungsgebiet der Elektronenbeugung auf die Untersuchung unbearbeiteter oder chemisch angegriffener Kristallflächen beschränkte, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit den Eigenschaften rein mechanisch bearbeiteter Kristallflächen, wobei die durch Ritzen, Schmirgeln und Polieren, sowie durch Drücken (mittels Polierstahl) und Hämmern verursachten Veränderungen von polykristallinen Metallflächen (Teil I) sowie von Kristallflächen einiger Nichtmetalle (Teil II) studiert wurden. Hierfür bietet die Elektronenbeugung eine unersetzbare Methode, da die Elektronen infolge der starken Absorption durch Streuung nur in geringe Tiefen eindringen und daher Aufschluß über die Veränderungen geben können, die eine Fläche in ihren obersten Schichten erleidet. Schnelle Elektronen (etwa 0,065 Å) sind hierzu fast in gleicher Weise geeignet wie langsame, da erstere infolge der Interferenzbedingung die Fläche nahezu streifend treffen müssen und daher ihre gegenüber langsamen Elektronen geringere Absorbierbarkeit durch einen größeren Absorptionsweg im Kristall annähernd ausgleichen. Daher ist die Eindringungstiefe auch bei den schnellen Elektronen gering und beläuft sich auf größenordnungsmäßig 10^{-6} bis 10^{-7} cm. Diese submikroskopischen Dimensionen, die bisher auch Röntgenstrahlen unzugänglich waren, da diese infolge ihrer viel geringeren Absorption erst bei Streuung an erheblich größeren Substanzmengen deutliche und intensive Interferenzintensität liefern, sind somit der näheren Erforschung erreichbar geworden. — Aber gerade diese überaus große Empfindlichkeit der Elektronenbeugungsmethode auf die Anwesenheit geringer Substanzmengen bringt auch erhebliche Schwierigkeiten mit sich, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die geringsten Verunreinigungen der Fläche täuschen sofort andere Resultate vor, so daß eine große Zahl von Versuchen und eine weitgehende Variation der Versuchsbedingungen notwendig ist, um zu eindeutigen Schlüssen zu gelangen.

I. Teil. Schmirgeln, Polieren, Drücken und Hämmern von Metallflächen.

Ziel der Untersuchung.

Fährt man mit einem Polierstahl über eine geschmirgelte Metallfläche von Kupfer, Silber usw., so hinterbleibt eine Spur, die gegenüber der Umgebung ein überaus hohes optisches Spiegelungsvermögen zeigt. Durch mehrmaliges Überstreichen der Metallfläche mit dem erwähnten Polierstahl kann man diese schließlich in eine spiegelnde Oberfläche verwandeln. Ein gleiches Aussehen der Metallfläche erhält man durch Polieren mittels

Poliermitteln, wie Rouge, Tonerde und anderen (zum Teil auch schon durch Anwendung feinerer Schmirgelpapiere) sowie durch Hämmern der Metallfläche. Es entsteht die Frage, ob diese Änderung des optischen Aussehens der auf obige Weisen bearbeiteten Flächen, die auch von einer Änderung der chemischen Angreifbarkeit, der Härte und anderem begleitet ist, einfach auf einer stärkeren Ausglättung der Fläche beruht, also auf geringerer Rauhigkeit, oder ob sie Folge einer Strukturänderung der obersten Metallschicht ist. Die Beantwortung dieser Frage ist das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit.

Experimentelles.

Zur Untersuchung gelangten die verschiedensten Metalle: Stahl, Kupfer, Nickel, Silber, Gold, Zinn, Zink, Cadmium und Blei sowie der Halbleiter Hämatit. Von diesen wurden polykristalline Stücke anfangs mit gröbstem Schmirgelpapier (Hubert) aufgerauht und allmählich durch Anwendung feineren Papiers bei dauernder Anwesenheit von Benzol, Alkohol oder Wasser geebnet. Jeweilige Beugungsaufnahmen stellten Eigenschaften und Veränderungen der Flächen fest. Schließlich wurde sie mit Hilfe verschiedener Poliermittel auf Hochglanzpolitur gebracht. Als Poliermittel dienten verschieden fein geschlämmte Tonerden (Al_2O_3)[1]), sowie Polierrot (Fe_2O_3), Durosol (Cr_2O_3), gebrannte Magnesia (MgO) und Zinnasche (SnO). Das Polieren geschah auf einem fest aufgespannten, mit destilliertem Wasser gereinigten und durchtränkten Schafwolltuch, auf welches das Poliermittel aufgetragen wurde. Leichtes Reiben der vorher fein geschmirgelten Metallfläche auf dem Tuch lieferte dann sehr gute Politur; mitunter dienten Benzol oder Alkohol als Flüssigkeit. Die bestpolierten Flächen, die mir zur Verfügung standen, waren mir von der Firma Steinheil angefertigt worden. Als Poliermittel dienten hierbei Polierrot, Durosol und Zinnasche. Ein ähnliches Aussehen, wie es polierte Flächen haben, konnte auch ohne Anwendung eines Poliermittels einfach durch leichtes Drücken mit einem Polierstahl oder auch durch Hämmern der fein geschmirgelten Fläche erzeugt werden. Von diesen so bearbeiteten Flächen wurden nun ebenfalls Interferenzaufnahmen hergestellt, indem in gleicher Weise wie bei den geschmirgelten Flächen ein Elektronenstrahl streifend auf die Fläche geschossen wurde, in gleicher experimenteller Anordnung, wie sie vom Verfasser für die Reflexion an unbearbeiteten Einkristallflächen von Isolatoren benutzt worden ist[2]).

[1]) Diese wurden mir von Herrn Prof. E. v. Schwarz in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

[2]) H. Raether, ZS. f. Phys. **78**, 527, 1932.

A. Resultate[1]).

a) Ritzen und Schmirgeln von Metallen. Im Zustande größter Rauhigkeit, wie er etwa durch Schmirgelpapier 0 und 00 erzeugt wird, erhält man Debye-Scherrer-Ringe des betreffenden Metalles, die eine normale Schärfe besitzen und deren Intensität gegen den kontinuierlichen Untergrund gering ist. Ein gleiches Ergebnis erhält man an geritzten Metallflächen[2]). Nach Anwendung feinerer Schmirgel werden die Interferenzringe etwas breiter und ihre Intensität nimmt gegenüber der diffusen Streuung erheblich zu. In diesem Zustande liefert z. B. eine Nickelfläche (und ähnlich die anderen Metalle) eine Aufnahme, wie sie Fig. 1 zeigt.

Diese zeigt im Gegensatz zu den Pulverdiagrammen in Durchstrahlung eine geringe Schwärzung bei kleinen Winkeln und nach außen hin einen nahezu konstanten Schwärzungsverlauf sowohl der kohärenten wie inkohärenten Intensität, wie aus der zugehörigen Photometerkurve Fig. 3 hervorgeht.

b) Polieren von Metallen. Wird z. B. eine Nickelfläche, die fein geschmirgelt Fig. 1 liefert, poliert, so daß zwar noch Kratzer sichtbar sind, sie aber den für eine vollkommen polierte Fläche bemerkenswerten Glanz hat, so zeigt das zugehörige Interferenzbild ebenfalls ein Nickeldiagramm, das jedoch eine Verstärkung der Intensität auf (220) zeigt, als auch das Auftreten eines breiten Interferenzringes, der mit (111) zusammenläuft und bei kleineren Winkeln als (111) liegt. Mit zunehmender Güte der Politur tritt das Diagramm des Materialgitters zurück zugunsten eines Interferenzbildes, welches nur noch aus zwei breiten Interferenzringen besteht, deren zugehörige Netzebenenabstände 2,23 und 1,26 Å betragen und die mit dem Nickelgitter keinen Zusammenhang aufweisen. Ebenso

---

[1]) Die folgenden Resultate lagen im wesentlichen bereits Anfang 1932 vor und wurden anläßlich einer Diskussion mit C. G. French (Nature **129**, 169, 1932) über die Bedeutung der Zackenhöhe (vgl. S. 90 u. f.) für die Interferenzerscheinungen an polierten Metallflächen mit herangezogen (F. Kirchner, Nature **129**, 545, 1932). Kurz vor Abschluß dieser Arbeit erschienen zwei Arbeiten von L. H. Germer (Phys. Rev. **43**, 724, 1933) und C. G. French (Proc. Roy. Soc. **140**, 637, 1933), die sich teilweise mit dem gleichen Thema beschäftigen.

[2]) Nicht immer erhält man an grob geschmirgelten und geritzten Flächen Interferenzen, sondern oft tritt überhaupt nur diffuser Untergrund auf, wie es auch bei Pulvern als reflektierende Substanz, z. B. den Poliermitteln Polierrot und Durosol oder auch Tierkohle und anderen immer der Fall ist. Die Stellen der aufgerauhten Fläche, an denen Interferenzen zu erwarten sind, zeichnen sich bei Leuchtschirmbeobachtung dadurch aus, daß bei Drehung des Metallstückes um eine Achse senkrecht zum Strahl der diffuse Untergrund sich plötzlich aufhellt. Eine Aufnahme in dieser Stellung mit erheblich längerer Belichtungszeit als gewöhnlich liefert dann ein schwaches Pulverdiagramm.

zeigen die übrigen polierbaren Metalle wie Kupfer, Silber und Stahl hochglanzpoliert ein Beugungsbild mit zwei breiten Interferenzringen, deren

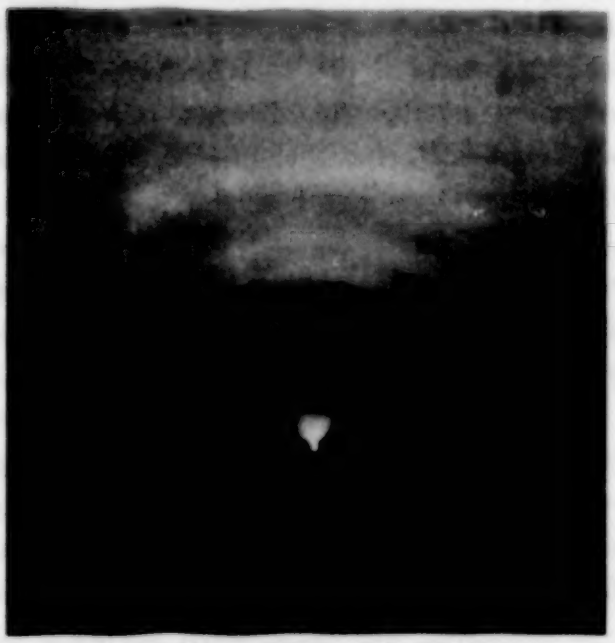

Fig. 1.
Beugungsbild einer geschmirgelten Nickelfläche. Man beachte den geringen Schwärzungsabfall nach außen im Gegensatz zu den Pulveraufnahmen im durchgehenden Licht.

Fig. 2.
Photometerkurve einer Interferenzaufnahme an einer polierten Metallfläche. (↓) ist die Schattengrenze gegen den unbelichteten Teil des Bildes, ↓ die Interferenzringe.

Radien sich für die verschiedenen Metalle wenig unterscheiden. Fig. 2 zeigt eine Photometerkurve eines solchen Beugungsbildes[1]).

Es folgt eine Zusammenstellung der Werte für die einzelnen Metalle.

Nickel.

Poliert[2])	Metallpulver (unbearbeitet)
2,23 Å	2,03 Å (111)
	1,76 Å (200)
1,26 Å	1,24 Å (220)
	1,035 Å (311, 222)

Kupfer.

Poliert	Metallpulver
2,24 Å	2,08 Å (111)
	1,76 Å (200)
1,25 Å	1,27 Å (220)
	1,06 Å (311, 222)

[1]) Von einer Wiedergabe eines Interferenzbildes möchte ich hier absehen, da die Ringe infolge ihrer Verwaschenheit in der Reproduktion kaum noch zu erkennen sind.

[2]) Zuweilen erscheint bei kleineren Winkeln (4,5 bis 4,7 Å) ein Ring; sein unregelmäßiges Auftreten läßt die Deutung als Hof des Primärflecks zu.

Silber.

Poliert	Metallpulver		
	2,36 Å	(111)	
2,28 Å	2,04 Å	(200)	
	1,44 Å	(220)	
1,24 Å	1,20 Å	(311, 222)	

V 2 A-Stahl, (Fe – α).

Poliert	Metallpulver (raumzentriert $a = 2{,}88$ Å)		
2,25 Å	2,02 Å	(110)	st
	1,46 Å	(200)	s
1,25 Å	1,18 Å	(211)	st

Hämatit, (Halbleiter, Fe_2O_3).

Poliert	Pulver (rhomboedrisches Gitter)[1]		
2,20 Å	2,52 Å	$(\bar{1}10)$	m st
	2,22 Å	(210)	m st
	1,83 Å	(220)	s
	1,69 Å	(321)	m st
1,28 Å	1,46 Å	$(310, \bar{2}11)$	st
	1,30 Å	(422)	ms
	und einige schwache Linien		

Diese Zahlen sind als Mittelwerte von Netzebenenabständen anzusehen, deren Abweichungen maximal etwa 3% betragen, da die Meßgenauigkeit des Abstandes Primärfleck—Schwärzungsmaximum infolge der Verwaschenheit der Interferenzringe nicht groß ist.

Ein Vergleich dieser Werte zeigt eine auffallende Übereinstimmung und deutet auf eine gleichartige Struktur der polierten Metallflächen hin.

Einfluß des Poliermittels.

Es war eine große Zahl von Versuchen notwendig, um die eben beschriebenen Ergebnisse als allgemeingültig für polierte Metallflächen hinzustellen, da ein etwaiger Einfluß des Poliermittels in Betracht zu ziehen war. Es bestand z. B. die Möglichkeit, daß das Poliermittel als äußerst feinkörniges Pulver an der Metallfläche haftet und breite Interferenzen erzeugt (die auch mit denen des Materials zusammenlaufen könnten), da das Poliermittel oft in eigentümlicher Weise das Interferenzbild bestimmte, wie an einigen Beispielen gezeigt werde. Die einfachsten Fälle ergaben sich bei zu trockenem Polieren mit Polierrot, dessen Anwesenheit sich in scharfen Ringen neben den Materialinterferenzen bemerkbar machte. Wurde dagegen V 2 A-Stahl mit Tonerde (+ destilliertem Wasser) poliert, so ergab sich bei schlechter Reinigung der

[1]) Diese Daten wurden einem Pulverdiagramm entnommen, das dadurch hergestellt wurde, daß auf der Oberfläche eines Hämatitkristalles durch Schmirgeln eine dünne Pulverschicht erzeugt wurde.

polierten Fläche, wie zu erwarten, ein Pulverdiagramm von Al_2O_3. Nach besserer Reinigung zeigte das Interferenzbild das gleiche Diagramm mit ausgeprägter Faserstruktur, dessen Ringe nach weiterem Reinigen breiter wurden. Eine andere Komplikation trat beim Polieren mit MgO und Wasser auf. Hier konnte zu einer Diskussion des Interferenzbildes unter Berücksichtigung des Poliermittels nicht das Gitter von MgO herangezogen werden, da dieses mit H_2O die hexagonal kristallisierende Verbindung $Mg(OH)_2$ eingeht, wie eindeutig aus Versuchen an schlecht gereinigten Flächen hervorging. Daher mußte Benzol oder Alkohol als Flüssigkeit dienen, wobei obige Ergebnisse [vgl. A, b)] gewonnen wurden. Eine weitere wertvolle Stütze dafür, daß das Poliermittel tatsächlich ohne Einfluß ist, erbrachten die im folgenden beschriebenen Versuche an gedrückten und gehämmerten Flächen.

c) Drücken und Hämmern von Metallen. Das Drücken geschieht durch sanftes Überstreichen der fein geschmirgelten Fläche mit dem gesäuberten und geglätteten Polierstahl, das Hämmern durch einfaches Klopfen. Diese Art der Bearbeitung gestattet die Zahl der zu untersuchenden Metalle erheblich zu vergrößern; es wurden untersucht Ni, Cu, Ag, Au, Sn, Cd und Pb. Alle diese Flächen zeigten nach der Bearbeitung ein gleiches Interferenzbild, nämlich zwei breite Interferenzringe, die bei den verschiedenen Metallen nur wenig verschiedene Radien hatten und mit den an polierten Flächen erhaltenen übereinstimmten.

Dies ist für Nickel aus folgenden Zahlen ersichtlich:

Nickel.

Poliert	Gedrückt	Gehämmert
2,23 Å	2,26 Å	2,24 Å
1,26 Å	1,27 Å	1,25 Å

Die folgenden Werte zeigen die Übereinstimmung zwischen polierten und gedrückten Flächen.

Kupfer.

Poliert	Gedrückt
2,24 Å	2,23 Å
1,25 Å	1,26 Å

Silber.

Poliert	Gedrückt
2,28 Å	2,28 Å
1,24 Å	1,24 Å

Die übrigen Metalle, die sich infolge ihrer Weichheit nicht polieren lassen wie Gold, Blei, Zinn und Cadmium, gaben geschmirgelt (ausgenommen Cadmium) keine Interferenzen. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß infolge der Weichheit des Materials die Ausbildung von Zacken nicht

begünstigt wird (vgl. S. 90 u. f.), durch die der Elektronenstrahl hindurchtreten kann. Gedrückt hingegen gaben Gold und Cadmium ebenfalls zwei breite Interferenzringe, die nachstehende Ebenenabstände ergaben:

Gold	Cadmium
Gedrückt	
2,32 Å	2,32 Å
1,29 Å	1,28 Å

Bei Blei dagegen waren alle Versuche vergeblich, Interferenzen zu erhalten.

d) Weitere Beobachtungen an polierten und gedrückten Flächen. 1. Werden die Metallflächen unter starkem Druck poliert, bzw. gedrückte Flächen nachträglich kräftig mit einem Wattebausch trocken gerieben, so erhält man zwei breite Interferenzringe mit Andeutung von Faserstruktur, deren Netzebenenabstände z. B. bei Nickel, Kupfer und Silber bzw. zwischen 2,23, 2,24 und 2,28 Å und den entsprechenden (111)-Interferenzen (2,03, 2,08 und 2,36 Å) zu liegen scheinen.

2. Sehr häufig treten insbesondere bei polierten Flächen eine Anzahl von Interferenzpunkten auf, so angeordnet, als ob sie Reflexionen verschiedener Ordnung an einer zur Oberfläche parallel liegenden Netzebene darstellen. Ihre Form gleicht der des Primärfleckes, und die Abstände zwischen den verschiedenen Ordnungen sind gleich, d. h. ein Brechungseffekt ist nicht bemerkbar. Besonders häufig traten sie an Stahlflächen auf und entsprachen Gitterabständen von etwa 4,8, 2,4, 1,6 und 1,2 Å mit Schwankungen bis zu 10%. Da in den meisten Fällen nur der dem Primärfleck am nächsten gelegene Punkt (erste Ordnung) auftrat, wurde vermutet, daß diese Erscheinung Spiegelung des Elektronenstrahls nach dem einfachen Reflexionsgesetz sei; dem widersprach jedoch die Unempfindlichkeit der Lage der Punkte gegen Änderung des Einfallswinkels, sowie ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Schärfe der Punkte sowie das Fehlen eines Einflusses des Brechungsindexes lassen nur die Möglichkeit einer Durchstrahlung eines dünnen Kriställchens offen, doch ist es nicht gelungen, diese Punkte einwandfrei zuzuordnen und zu deuten[1]).

[1]) Im Zusammenhang hiermit scheinen die Beugungserscheinungen zu stehen, die bei Reflexion von Elektronen an flüssigem Quecksilber erhalten wurden. Auch hier waren scharfe Punkte über dem Primärfleck zu sehen, denen Netzebenenabstände 3,6, 1,75, 1,15 Å zugehören. Andere Quecksilberflächen gaben nur diffuse Streuung. Zu diesen Versuchen wurde ein Tropfen reinen Quecksilbers ins Hochvakuum gebracht, auf welchen der Elektronenstrahl streifend auftraf. In gleicher Weise wurde Glycerin untersucht und lieferte einen breiten Interferenzring mit etwa 4,8 Å.

3. Beim Erhitzen eines Stahlspiegels wurde folgendes bemerkenswerte Ergebnis erhalten. Während des Glühens eines Stahlspiegels im Hochvakuum drang durch Zufall Luft durch die heiße Pumpe in die Apparatur. Sofortige Untersuchung des Stahlspiegels ergab etwa 6 breite, in gleichen Abständen aufeinander folgende Interferenzringe mit Netzebenenabständen von 3,6, 1,8, 1,2, 0,9 Å usw. Am nächsten Tage war diese Erscheinung verschwunden. Es ist anzunehmen, daß hier eine Gasbeladung auf dem Metallspiegel das Interferenzbild erzeugte, da dieses den Gasinterferenzen von R. Wierl außerordentlich ähnlich sah. Eine eindeutige Zuordnung war jedoch nicht möglich.

B. Deutung und Diskussion der Ergebnisse. Weitere Versuche.

Im folgenden soll nun diskutiert werden, welche Aussagen man über die bearbeitete Fläche auf Grund der erhaltenen Ergebnisse machen kann.

a) Für die *geschmirgelten* und *geritzten* Flächen ergibt sich daraus etwa folgendes Bild:

An der rauhen Fläche entstehen die Pulverinterferenzen dadurch, daß der die Fläche streifende Elektronenstrahl an genügend dünnen und hervorstehenden Kristallzacken gestreut wird. Durch feineres Schmirgeln wird die Zackenhöhe, an der der Elektronenstrahl noch kohärent gestreut werden kann, verringert und es resultiert daher eine Verbreiterung der Ringe. Diese Zackenvorstellung, wie sie bereits von G. P. Thomson für die Entstehung von Pulverdiagrammen bei Reflexion von Elektronen an polykristallinen Oberflächen angenommen und von F. Kirchner (l. c.) zu einer Deutung der Interferenzerscheinungen an polierten Metalloberflächen herangezogen worden war, läßt sich durch folgende Tatsachen stützen:

1. Es wurde eine dünne Goldschicht gleichzeitig auf ein dünnes Kollodiumhäutchen, auf eine Glasplatte und auf eine frische Glimmerspaltfläche im Vakuum aufgedampft. Reflexionsaufnahmen an der Goldschicht auf Glasunterlage ergaben stark verbreiterte Interferenzringe[1]), während die auf Glimmer gedampfte Schicht noch breitere und diffuse Ringe ergab, die bzw. (111, 200) und (220, 311, 222) entsprechen[1]). Von der ersten Schicht hingegen konnte eine Aufnahme im durchgehenden Lichte gemacht werden[1]). Aus ihren verhältnismäßig scharfen Ringen läßt sich auf eine hinreiche Ausdehnung der Goldkristalle in der Ebene der Schicht schließen; die

[1]) Vgl. die Fig. 39 und 40 in den Ergebn. d. exakt. Naturw. **11**, 1932: F. Kirchner, Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen.

Höhe der Kristallite kann aber von der Ausdehnung in der Schichtebene nicht sehr verschieden sein, da die Reflexionsaufnahmen keine Faserstruktur anzeigen. Daß die Reflexionsaufnahmen trotzdem eine so geringe Kristallzackenhöhe anzeigen, ist dann nur so zu verstehen, daß auf der rauhen Glasplatte die Goldkriställchen mehr dünne Zacken dem Elektronenstrahl darbieten als diejenigen, welche sich auf der glatten Glimmerunterlage absetzen. Die Rauhigkeit der Unterlage prägt sich auch der aufgedampften Goldschicht auf und beeinflußt die Schärfe der Interferenzen.

2. Schmirgelt man eine Fläche nur in einer Richtung, so ergibt sich bei Einstrahlung senkrecht zu dieser Richtung ein Interferenzbild, wie es Fig. 1 zeigt, hingegen weist eine Aufnahme parallel zur Schmirgelrichtung ebenfalls Debye-Scherrer-Ringe auf, aber auf einem viel stärker geschwärzten Untergrunde. Diese Erscheinung findet in der Zackenvorstellung eine einfache Erklärung: Da bei gerichteter Bearbeitung Furchen und Grate hauptsächlich parallel zu dieser Richtung entstehen, so schirmen bei Bestrahlung senkrecht zu dieser Richtung hohe Zacken und Blöcke die tieferliegenden Oberflächenteile ab und vermindern dadurch die diffuse Intensität gegenüber dem Falle paralleler Einstrahlung[1]).

3. In Fig. 3 und 4 sind die Photometerkurven einer gut geschmirgelten (Fig. 3) und einer bestpolierten Fläche (Fig. 4) wiedergegeben. Die erste zeigt einen Anstieg des Untergrundes von geringer Intensität bei kleinen Winkeln auf einen nahezu konstanten Wert, der nur durch die kleinen Interferenzmaxima unterbrochen wird; diese Kurve unterscheidet sich in charakteristischer Weise sowohl von einer in Durchstrahlung erhaltenen Aufnahme, als auch von Fig. 4. In letzterer sind infolge ungünstiger Spaltweite des Photometers die beiden Interferenzmaxima kaum angedeutet, doch fällt der im Gegensatz zu Fig. 3 steile Intensitätsabfall nach größeren Winkeln sofort ins Auge. Bemerkenswert ist ferner in Fig. 3 bzw. 1 das Auftreten der Ringe (111) und (200) im dunklen Teile des Bildes sowie die ihnen gegenüber viel stärkere Intensität der weiter außen liegenden Interferenzmaxima (220, 311, 222) usw.

Auch hier gestattet die Zackenvorstellung in groben Umrissen etwa folgende Deutung: Bei kleinen Winkeln schirmen Grate und Zacken die

[1]) Diese Erklärung wird auch bestätigt durch mikroskopische Beobachtung. Beleuchtet man (mit einer Bogenlampe) die geschmirgelte Fläche senkrecht zur Schmirgelrichtung, so beobachtet man eine Anzahl heller, parallel der Schmirgelrichtung verlaufende Kratzer, währenddessen bei paralleler Einstrahlung eine nahezu gleichmäßig helle Fläche erscheint, da in diesem Falle Täler und Zackenspitzen in gleicher Weise vom Lichte getroffen werden.

Streustrahlung ab, so daß die im Schatten gelegenen Interferenzringe nur in dem der photographischen Platte am nächsten gelegenen Teil des Metallstückes entstanden sein können, wo der Elektronenstrahl gerade eine dünne Zacke durchstrahlen konnte, ohne später wieder absorbiert zu werden. Von größeren Winkeln aus werden hingegen mehr und mehr Zacken gesehen, so daß kohärente wie inkohärente Intensität schnell ansteigen. Diesem Anstieg überlagert sich die starke Winkelabhängigkeit

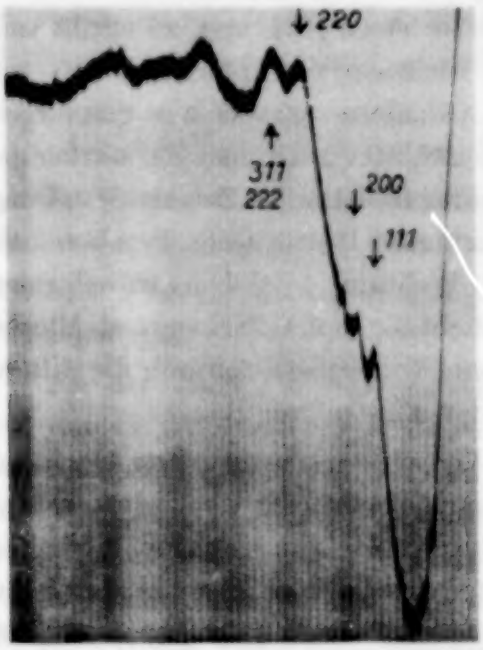

Fig. 3.
Photometerkurve zu Fig. 1 (geschmirgelte Nickelfläche). Man beachte den geringen Schwärzungsabfall nach außen im Gegensatz zu Pulveraufnahmen in Durchstrahlung.

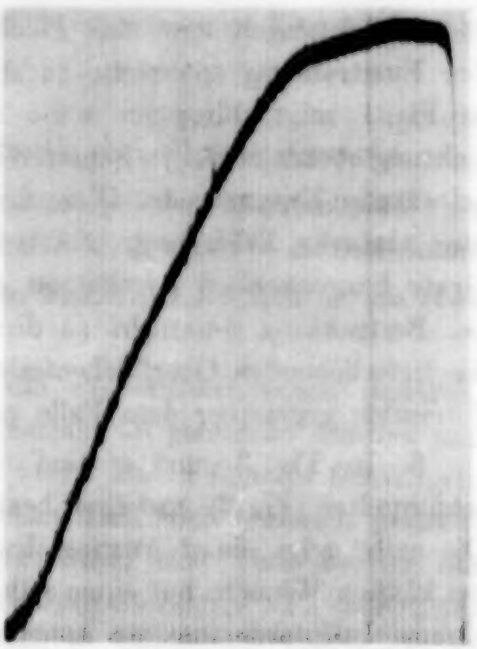

Fig. 4.
Photometerkurve einer Interferenzaufnahme an einer polierten Metallfläche.

der Streustrahlung, so daß im ganzen eine annähernd konstante Intensität erreicht wird. Wird nun die Fläche durch Polieren ausgeglättet, so rückt der Hauptteil der diffusen Streustrahlung infolge geringer, fast fehlender Abschirmung näher an den Primärfleck und fällt dann wegen der starken Winkelabhängigkeit nach außen zu rasch ab.

Wie oben erwähnt, ist die geringe Intensität von (111) und (200) darauf zurückzuführen, daß zu kleinen Winkeln nur wenige günstig gelegene dünnen Zacken streuen können. Wird nun die Oberfläche noch rauher, wie etwa durch Ritzen oder bei feinem Pulver, so werden ganze Teile der streuenden Oberfläche ausgeschaltet. Außerdem wird infolge der größeren Dicke der Zacken für den Elektronenstrahl die Wahrscheinlichkeit geringer,

kohärent gestreut zu werden. Aus diesem Grunde sind bei sehr rauhen Flächen größere Belichtungszeiten zur Erreichung eines hinreichend intensiven Diagramms notwendig.

b) Schwieriger ist die Deutung der Interferenzerscheinungen an *gedrückten, polierten* und *gehämmerten* Metallflächen. Bei einem Vergleich der in [*A., b)*] angeführten Zahlen könnte man für Ag und Au die von F. Kirchner (l. c.) vorgeschlagene Erklärung heranziehen, daß die Interferenzringe durch Ineinanderlaufen der stärksten Interferenzen des betreffenden Metallgitters entstehen als Folge einer Verringerung des Auflösungsvermögens durch Zackenerniedrigung bzw. Zerkleinerung der Kristallite. Für die übrigen Metalle jedoch versagt diese Deutung, da Interferenzen bei kleineren Winkeln beobachtet werden als von einem der Metallgitter überhaupt erzeugt werden können. Die Unmöglichkeit dieser Deutung zeigt folgende Tabelle.

Nickel.

Poliert	Metallgitter	Feinkörniges Pulver
2,23 Å		
	2,03 Å	1,9—2,0 Å
	1,76	
1,26		
	1,24	1,14 Å
	1,03	

Für diese Metalle anzunehmen, daß sich ihre Gitterdimensionen gegenüber dem ungestörten Kristall im Gegensatz zu den anderen Metallen geändert hätten, geht nicht an, da die Interferenzbilder aller auf obige Weise bearbeiteten Flächen ein gleichartiges Aussehen haben und daher eine einheitliche Erklärung erfordern. Die Berechtigung hierzu ersieht man außerdem aus einer Zusammenstellung der Werte r_2/r_1, d. h. der Verhältnisse der Radien der beiden Interferenzringe, die bei allen Metallen gut übereinstimmen und auf eine gleichartige Struktur der obersten Metallschicht hinweisen:

Metall	$\frac{r_2}{r_1}$	Metall	$\frac{r_2}{r_1}$
Fe-α	0,55	Ag	0,54
Ni	0,56	Cd	0,55
Cu	0,56	Au	0,56

Es soll nun im folgenden versucht werden, die oben erhaltenen Ergebnisse unter der Annahme zu deuten, daß durch die mechanische Be-

arbeitung wie Drücken, Hämmern und Polieren die Atome in den obersten Schichten der Metallfläche wie in einer Flüssigkeit nebeneinander liegen[1]).

Nun ist bekannt, daß das Röntgenbeugungsbild einer Flüssigkeit aus breiten Interferenzringen besteht, die dadurch zustande kommen, daß die Atome einer Flüssigkeit nicht völlig ungeordnet sind, sondern sich infolge ihrer dichten Packung nur in einem geringen Spielraum bewegen können, wodurch der mittlere Abstand der Atome als Streuperiode wirken kann. Die hierdurch auftretenden Phasenbeziehungen geben unter Zugrundelegung einer bestimmten Atomverteilung ein Interferenzbild mit Beugungsmaxima und -minima.

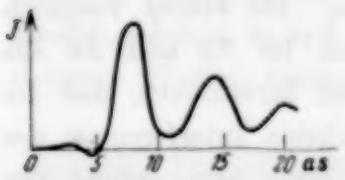

Fig. 5.
Intensitätsverlauf der an einer einatomigen Flüssigkeit gestreuten Strahlung bei Zugrundelegung einer gemischt kubisch-hexagonalen dichtesten Kugelpackung (ohne Berücksichtigung des Atomformfaktors).

Wendet man nun die gleichen Betrachtungen auf die vorliegenden Resultate an und nimmt für die Atomverteilung mit J. A. Prins[2]) eine Kombination von kubischer und hexagonaler dichtester Kugelpackung an, so ergibt sich ein Verlauf der Interferenzintensität, wie ihn Fig. 5 zeigt. Die Maxima liegen an den Stellen $(as)_1 = 8{,}0$ und $(as)_2 = 14{,}4$, wobei a die mittlere Entfernung zweier Atome und $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{2\pi}{d_{Br}}$; das Verhältnis $(as)_1/(as)_2$ ergibt sich zu 0,55. Wendet man nun diese Überlegungen auf die oben beschriebenen Interferenzerscheinungen an und berechnet aus den beobachteten d_{Br} [vgl. die Zahlen unter *A.*, *b)* und *c)*] die zugehörigen Abstände a^1 und a^2 [3]), so erhält man folgende Werte (zum Vergleich sind die doppelten Atomradien ($2r$) eingetragen, entnommen aus Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) XXIII [2], Art. P. P. Ewald, S. 421):

	Fe	Ni	Cu	Ag	Cd	Au
Z	26	28	29	47	48	79
a (Å)	2,85 Å 2,85 Å	2,85 Å 2,88 Å	2,84 Å 2,86 Å	2,84 Å 2,91 Å	2,95 Å 2,94 Å	2,94 Å 2,96 Å
$2r$ (Å)	2,54 Å	2,48 Å	2,56 Å	2,88 Å	2,94 Å	2,88 Å
r_1/r_2 Sollwert 0,55	0,55	0,56	0,56	0,54	0,55	0,56

[1]) Vgl. auch C. G. French, Nature **129**, 169, 1932.
[2]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **56**, 617, 1929.
[3]) Diese ergeben sich aus $a^1 = \frac{8{,}0}{2\pi} d^1_{Br} = 1{,}27 \cdot d^1_{Br}$ und $a^2 = 2{,}28 \cdot d^2_{Br}$.

Die aus den beiden Interferenzmaxima berechneten Abstände stimmen befriedigend überein, so daß die Auffassung der beiden Interferenzringe als Interferenzen einer „einatomigen Flüssigkeit" gut gestützt ist[1]). Weiter zeigt sich, daß die beobachteten Werte größer sind als die doppelten Atomradien, eine plausible Tatsache, da die Dichte im kristallinen Zustande sicher größer ist als im flüssigen. Eine Abhängigkeit von der Ordnungszahl, die sich in einer Vergrößerung der Abstände a mit zunehmendem Z äußern könnte, macht sich nur wenig bemerkbar, da diese Metalle alle ziemlich auf gleicher Höhe in den Minima der Lothar Meyerschen Atomvolumina-Kurve liegen.

Wenn auch die angenommene Verteilungsfunktion nur eine Annäherung an die wahren Verhältnisse bedeutet, so scheint doch immerhin die Annahme berechtigt, daß durch Drücken, Hämmern und Polieren die oberflächlichen etwa 10^{-6} bis 10^{-7} cm tiefen Schichten des Metalles entweder unter dem Drucke der Bearbeitung zu fließen beginnen oder daß die Kriställchen bis auf wenige Elementarzellen betragende Dimensionen zerkleinert und ineinandergepreßt werden, so daß eine Struktur entsteht, bei der die Metallatome in dichtester Packung um den mittleren Atomabstand voneinander entfernt nebeneinander liegen[2]). Dieses Resultat steht nicht in Widerspruch zu den Ergebnissen von W. Boas und E. Schmid[3]), welche mit Röntgenstrahlen polierte Metalle untersuchten, sondern ergänzen sich, da die mit Röntgenstrahlen erforschbaren Schichten infolge ihrer geringeren Absorbierbarkeit in größeren Tiefen liegen.

II. Teil. Ritzen, Schmirgeln und Polieren von Kristalloberflächen einiger Isolatoren.

Im folgenden werden als Fortsetzung der Versuche (Schmirgeln, Drücken, Polieren und Hämmern von *Metallen*), die in Teil I beschrieben worden sind, Resultate mitgeteilt, die sich beim Ritzen, Schmirgeln und Polieren von Einkristallflächen einiger *Isolatoren* wie Steinsalz, Flußspat, Kalkspat, Pyrit und Graphit ergeben haben.

---

[1]) Zu dem beobachteten Intensitätsverlauf (vgl. Fig. 2) ist zu bemerken, daß der von Flüssigkeitsinterferenzen her bekannte, steile Intensitätsabfall nach dem Primärfleck hin nicht auftritt. Da jedoch in Reflexion gearbeitet wird, so verdeckt ihn der bei kleinen Winkeln starke kontinuierliche Untergrund.

[2]) Mit dieser Strukturänderung geht offenbar auch eine weitere Ausglättung der Fläche parallel, worauf der auf S. 91 u. f. besprochene Schwärzungsabfall hinweist, so daß man etwa an eine wellenförmige Oberfläche denken kann.

[3]) W. Boas und E. Schmid, Naturw. **20**, 416, 1932.

1. Steinsalz. Es wurde untersucht, wie sich das Beugungsbild einer Steinsalzwürfelfläche ändert, wenn sie geschmirgelt und nach und nach immer besser poliert wird.

Während sich an der unbearbeiteten Fläche die bekannten Einkristallreflexionen eines Kreuzgitters ergaben, wie sie vom Verfasser (l. c.) mitgeteilt worden sind, lieferte dieselbe geschmirgelt ein Pulverdiagramm von Steinsalz, wie es Fig. 6 zeigt. Wurde daraufhin die aufgerauhte Fläche

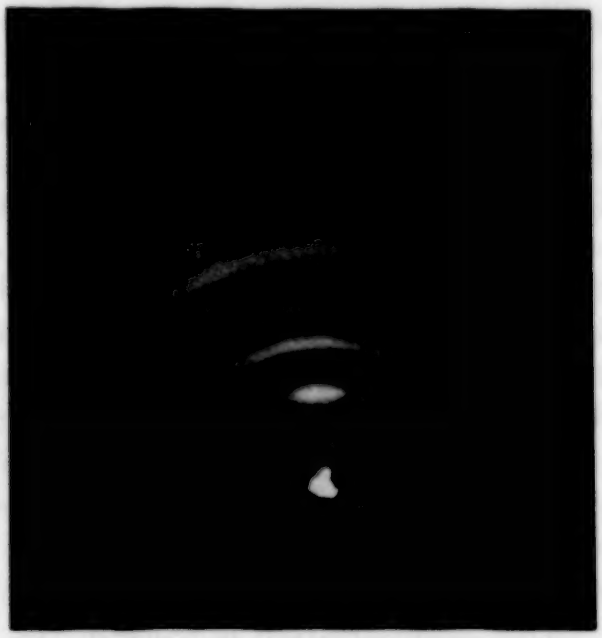

Fig. 6.
Pulverdiagramm von Steinsalz, wie es an einer geschmirgelten Fläche entsteht. Die Pulverinterferenzen entstehen an dem oberflächlichen durch Schmirgeln entstandenen Steinsalzstaub.

dadurch geglättet, daß sie mit Zinnasche oder Durosol poliert oder, indem sie angehaucht, auf einer Mattglasscheibe gerieben und auf diese Weise in Steinsalzstaub geschliffen wurde, so lieferte diese ebenfalls ein Pulverdiagramm, in welchem sich jetzt Andeutungen von Faserstruktur (vgl. Fig. 7) bemerkbar machten, deren Stärke mit dem Grade der Ausglättung wechselte und oft zur Auflösung der Interferenzringe in einzelne Segmente führte[1]). Optisch gesehen zeigte das Aussehen der Faserstruktur liefernden Flächen keinen Unterschied gegen eine unbearbeitete Einkristallfläche[2]).

[1]) Diese lassen sich wegen ihrer schwachen Intensität schlecht reproduzieren.
[2]) Charakteristisch für diese hochpolierten Flächen war es, daß diese beim Zerbrechen oder starker Erschütterung matt wurden, als ob sie angehaucht worden wären.

Durch Schmirgeln werden demnach kleine Kriställchen aus dem Einkristall herausgerissen und bedecken als dünne Kristallstaubschicht die Oberfläche. Das Interferenzbild gut geglätteter Flächen sagt nun weiter aus, daß durch Polieren bzw. Schleifen diese Pulverschicht mehr oder weniger abgetragen wird und eine Annäherung an den Grundkristall stattfindet. Allerdings gelingt es bei NaCl nicht, bis zu dem ungestörten Einkristall vorzudringen, wie dies etwa bei den später zu besprechenden

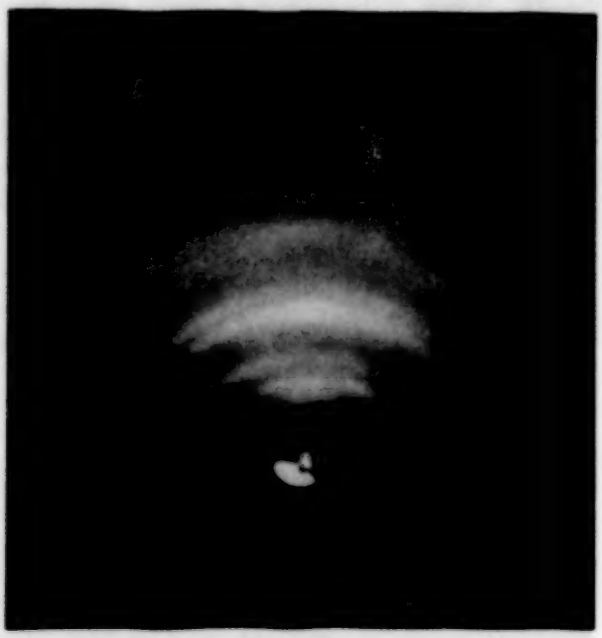

Fig. 7.
Pulverdiagramm von Steinsalz mit Faserstruktur, welches nach Ausglättung der geschmirgelten Steinsalzfläche (Fig. 6) durch Polieren oder Schleifen entsteht, wodurch man in weniger gestörte, dem Grundkristall näher liegende Schichten vordringt.

Substanzen CaF_2 und $CaCO_3$ der Fall ist und sich im Beugungsbild durch Auftreten von Einkristallreflexionen bemerkbar macht, die den Einfluß eines Brechungseffektes zeigen[1]).

---

[1]) Bekanntlich werden in der Röntgenspektroskopie zur Verbesserung des integralen Reflexionsvermögens Kristallflächen poliert (vgl. z. B. H. Kulenkampff und E. Wagner, Ann. d. Phys. **68**, 369, 1922). Nach obigen Ergebnissen ist eine Steinsalzfläche, wie sie in der zitierten Arbeit verwendet wurde, mit einer dünnen Pulverschicht bedeckt, welche jedoch von den Röntgenstrahlen nicht aufgezeigt wird, da letztere zur Erzeugung einer merklichen Streuintensität eine Substanzmenge benötigen, die groß gegen die der Pulverschicht ist. Hier zeigt sich deutlich die Eignung der Elektronenbeugungsmethode infolge ihrer geringen Eindringungstiefe zur Untersuchung dünnster Oberflächenschichten.

2. Flußspat. Von Flußspat wurden Spaltflächen (Oktaederebenen) mit verschiedenen Poliermitteln (Durosol, Zinnasche) poliert. Ein Einfluß des Poliermittels machte sich im Interferenzbild nicht bemerkbar. Dieses zeigte vielmehr Diagramme mit breiten Ringen und Faserstruktur, die als Orientierung nach der Oktaederfläche gedeutet werden kann. Bei Bestrahlung anderer Stellen derselben Fläche traten Einkristallreflexionen auf, wie sie von Reflexionen an unbearbeiteten Einkristallflächen her bekannt sind und in gleicher Weise den Einfluß eines Brechungsindexes zeigen,

Fig. 8.

Interferenzbild einer unbearbeiteten Oktaederfläche von Flußspat, wie es ähnlich an einer polierten (111)-Fläche Flußspat zu erhalten ist. Die Reflexionspunkte sind diffus, da die Fläche inhomogen ist und aus mehreren gegeneinander verwackelten Einkristallflächen besteht.

der sich als Verschiebung der Reflexionspunkte nach kleineren Winkeln äußert. Die Auswertung ergab ein inneres Potential von etwa + 15 Volt. Leider gelang es nicht, eine gut reproduzierbare Aufnahme einer polierten Fläche herzustellen, weshalb hier ein Interferenzbild wiedergegeben sei (vgl. Fig. 8), das an einer unbearbeiteten Fläche (111) von Flußspat erhalten wurde und dem an einer polierten Fläche erhaltenen Bilde gleicht. An geschmirgelten Flußspatflächen verhinderte meist Aufladung der rauhen Fläche längere Belichtungszeiten.

3. Kalkspat. Während geschmirgelte Spaltflächen (100) von Kalkspat ebenso wie in einigen Fällen Flußspat keine Interferenzbilder, sondern nur

schwache Allgemeinschwärzung gaben, erhielt man an polierten Kalkspatflächen Beugungsbilder, die Einkristallbildern sehr ähnlich sahen, wie Fig. 9 zeigt. Diese Interferenzbilder entstehen durch Spiegelung an der die Kristallbegrenzung bildenden Netzebene, da sich auch hier ein inneres positives Potential von $+ 14{,}6 \pm 2$ Volt in Übereinstimmung mit dem vom Verfasser an unbearbeiteten Kalkspatflächen erhaltenen Werte von + 13,5 Volt ergibt. Die Form der Interferenzpunkte, Verbreiterung parallel zur reflektierenden Oberfläche, die bei Kalkspat weniger ausgeprägt ist als bei

Fig. 9.
Reflexionsbild einer polierten Kalkspatfläche (100).

Flußspat, deutet noch auf eine gewisse Störung der reflektierenden Netzebenen hin.

Gemeinsam ist allen Beugungserscheinungen an isolierenden Einkristallen, daß die Güte der Bilder, die durch ein starkes Abheben der Interferenzen vom Untergrund charakterisiert ist, mit zunehmender Bestrahlungsdauer schnell abnimmt und ein diffuser Untergrund das Gesamtbild verschleiert. Diese Ermüdungserscheinung, deren Ursache noch ungeklärt und auch in gleich hohem Maße bei der Reflexion an unbearbeiteten Einkristallflächen von Isolatoren gefunden wurde, tritt bei allen hier untersuchten Flächen auf.

4. Pyrit. Während geschmirgelte Kristallflächen meist Pulverinterferenzen lieferten, ergaben geschmirgelte Würfelflächen von Pyrit unerwarteterweise Kreuzgitterinterferenzen mit einer großen Anzahl von

scharfen, kreisrunden Reflexionspunkten, deren Intensität ziemlich gering ist, weshalb sie sich zu einer Reproduktion schlecht eignen. Sowohl die kreisrunde Form der Reflexionspunkte als auch das Fehlen eines Brechungseffektes deuten darauf hin, daß diese Kreuzgitterbilder nicht durch Reflexion an der Kristalloberfläche entstehen[1]), sondern ähnlich wie die Interferenzbilder an geätzten Metalleinkristallflächen[2]) beim Durchgang durch dünne aus der Fläche herausragende Kristallsplitter. Wurde die

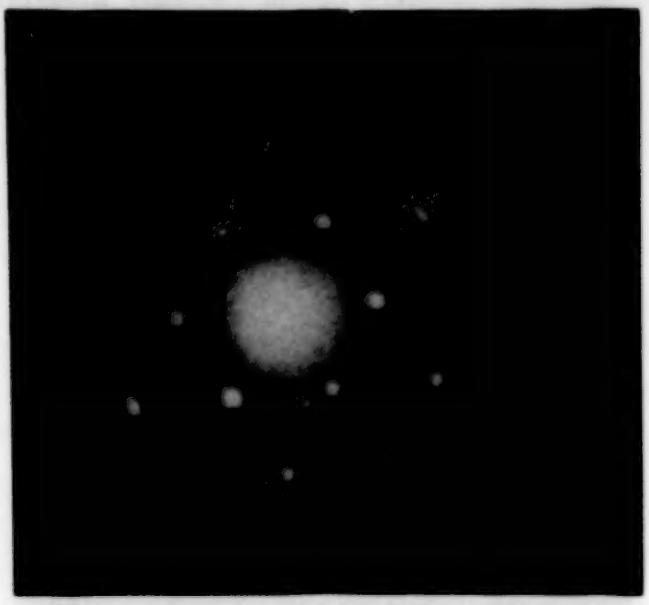

Fig. 10.
Aufnahme an einer geritzten Graphitspaltfläche (001).

geschmirgelte Fläche in sich gedreht, d. h. änderte man das Einstrahlungsazimut, so wechselte die Anordnung der Interferenzpunkte im nullten und ersten Hauptmaximum in gleicher Weise wie bei den Versuchen an unbearbeiteten Kristallflächen. Z. B. zeigte sich auch hier der Unterschied der Beugungsbilder bei Einstrahlung längs der Würfelkante in zwei um 90^0 verschiedenen Azimuten[3]).

Feingeschmirgelte Pyritflächen lieferten keine Interferenzbilder.

---

[1]) Wie etwa die Kreuzgitterbilder an unbearbeiteten Pyritwürfelflächen (l. c.), deren Anordnung der Reflexionspunkte gleich den oben erhaltenen ist.

[2]) Vgl. G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. **133**, 1, 1931.

[3]) Auch hier traten in einem dieser (100)-Azimute Reflexionen der Würfelfläche $(00\,h_3)$ mit ungerader Ordnungszahl (h_3 ungerade) auf, die der Strukturfaktor verbietet. Diese Tatsache stützt die früher ausgesprochene Annahme (l. c.), daß diese verbotenen Interferenzen durch Abspaltung von Sekundärstrahlen nicht aus dem Primärstrahl (welche sich ja auslöschen), sondern *aus anderen Interferenzstrahlen* entstehen.

5. Graphit. Wie das Schmirgeln die Kristallfläche aufrauht und auf ihr dünne Kristallsplitter wie bei Pyrit erzeugt, so entstehen keine Ritzen einer Spaltfläche eines Graphitkristalls (Ceylon-Graphit) mit einer Nadel, neben der Ritzfurche kleine dünne Splitter, die in gleicher Weise wie oben Interferenzen geben sollen. Läßt man daher Elektronen streifend auf eine geritzte Graphitfläche fallen und dreht die Fläche in ihrer eigenen Ebene, so beobachtet man auf dem Leuchtschirm in gewissen Stellungen sehr punktreiche Kreuzgitterbilder, vgl. Fig. 10. Ihre Auswertung ergibt, daß nur Interferenzen ($h_1 h_2 0$) vorhanden sind, d. h. daß die (001)-Ebene senkrecht zum Elektronenstrahl gelegen ist. In anderen Stellungen dagegen erhält man Debye-Scherrer-Ringe, die mit hellen Punkten besetzt sind und auf eine größere Unordnung der Kristalle deuten (vgl. Fig. 11, 12).

Bei näherem Hinsehen bemerkt man auf ihnen eine Andeutung von Faserstruktur, z. B. liegen die Interferenzpunkte auf den Ringen (202), (203) und (204) nur rechts und links, d. h. diese Ebenen liegen senkrecht zur Unterlage, auf anderen, wie (020), nur oben und unten, d. h. die Ebenen liegen parallel zur Unterlage. Außerdem fehlen die Ringe der Spaltfläche ($00 h_3$). Es läßt sich daher folgendes schließen: Beim Ritzen einer Graphitspaltfläche (001) werden kleine Blättchen herausgerissen, deren Dicke in Richtung der Normalen der (001)-Ebene gegen die anderen Dimensionen gering ist. Daher ist es für den Elektronenstrahl unwahrscheinlich, durch eine dünne Zacke parallel zur (001)-Richtung hindurchzukommen, so daß die zur Ebene (001) gehörigen Interferenzen fehlen. Diese Blättchen stellen sich nun nahezu senkrecht auf die Unterlage (geritzte Graphitfläche), so daß die Normalen der Blättchen alle beinahe eine Ebene parallel zur Unterlage bilden. Liegen jedoch zufällig diese Normalen nahezu parallel, z. B. wie es naheliegt, senkrecht zur Ritzfurche, so trifft der Elektronenstrahl auf eine wohlgeordnete Kriställchenreihe (bei Einstrahlung senkrecht zur Ritzfurche) und erzeugt ein Kreuzgitterbild, als ob ein dünnes Häutchen durchstrahlt worden wäre. Daß diese Interferenzbilder (Fig. 10) nicht bei Durchstrahlung eines dünnen Graphithäutchens entstehen, beweist einmal die oben beschriebene Faserstruktur, die sich sonst nur schwer deuten ließe, andererseits das Auftreten von Interferenzringen ($h_1 0 h_3$) z. B. (202), (203), (204). Damit diese Ebenen in Reflexionsstellung kommen können, müßten die Normalen dieser Häutchen um mindestens 45^0 gegen die Strahlrichtung geneigt sein, wodurch die übrigen Ringe ($h_1 h_2 0$) stark zu Ellipsen verzerrt werden würden, wie es F. Kirchner[1]) an dünnen

[1]) F. Kirchner, ZS. f. Phys. **76**, 576, 1932.

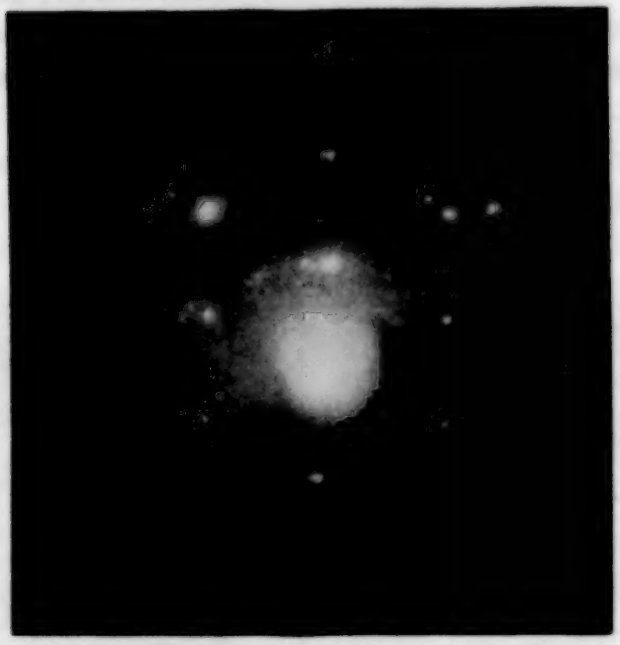

Fig. 11.

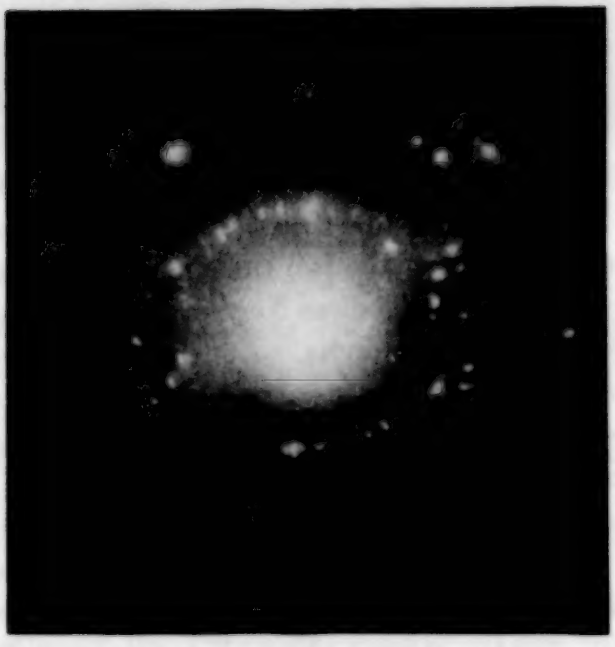

Fig. 12.

Fig. 11 u. 12.

Gleichfalls Interferenzen einer geritzten Graphitspaltfläche in einer anderen Stellung, wo die Unordnung der Kristallite bereits zu Debye-Scherrer-Ringen Anlaß gibt. Man beachte jedoch die Faserstruktur, die sich in einer ungleichmäßigen Besetzung der Pulverringe mit Punkten äußert.

CdJ_2-Schichten gefunden hat. Da nun die Interferenzpunkte auf Kreisen angeordnet sind, folgt, daß die Interferenzen, auch die der Fig. 10, als Raumgitterinterferenzen an dünnen Kanten von gegeneinander ausgerichteten und um den Elektronenstrahl als Achse verdrehten Graphitblättchen entstanden zu denken sind.

Diskussion der Ergebnisse.

Es seien die erhaltenen Ergebnisse an polierten Flächen zusammengestellt:

$NaCl$ ausgeprägte Faserstruktur.

CaF_2 ausgeprägte Faserstruktur, wenig Einkristallreflexionen.

$CaCO_3$ ausgeprägte Faserstruktur, meist Einkristallreflexionen.

Dies geht der Erfahrung parallel, daß Steinsalz infolge seiner Weichheit äußerst schwer zu polieren ist, dagegen auf Kalkspatflächen in ziemlich kurzer Zeit eine gute Politur hergestellt werden kann.

Diese Tatsachen gestatten daher folgendes Bild der bearbeiteten Flächen. Durch Schmirgeln werden kleine Kriställchen aus dem Einkristall herausgerissen und bedecken als feiner Staub die Oberfläche. Die Korngröße dieses Kristallpulvers bedingt verschiedene Interferenzbilder. Bei Graphit und Pyrit springen größere Kristallite aus dem Einkristall heraus, die teils Kreuzgitterinterferenzen geben, teils, wenn sie ungeordnet, Debye-Scherrer-Ringe geben, die infolge der größeren Kristallite in Punkte aufgelöst sind; Steinsalz hingegen wie auch Korund, Hämatiteinkristalle und andere geben geschmirgelt gleichmäßige Pulverdiagramme. Dieses Pulver wird nun durch das Polieren abgetragen, wobei gleichzeitig eine Annäherung an den Grundkristall stattfindet, und zwar um so leichter, je härter das Material ist. Dieser Übergang zu den weniger gestörten Kristallschichten zeigt sich in der Wirkung eines Brechungseffektes, welcher durch Spiegelung des Elektronenstrahles an den die äußere Kristallbegrenzung bildenden Netzebenen entsteht, da *der Strahl keine Zacken mehr zum Durchtritt finden kann.*

Während also an *geschmirgelten* und *geritzten* Flächen sowohl von Metallen wie von Nichtmetallen Ergebnisse erhalten werden, die auf Grund der verschiedenen Korngröße des durch die Bearbeitung erzeugten Kristallpulvers ohne weiteres deutbar sind, tritt ein wesentlicher Unterschied zwischen Isolatoren und Metallen in der *Struktur polierter* Oberflächen sowie gedrückter und gehämmerter Metallflächen auf. Dieses unter-

schiedliche Verhalten ist in der Verschiedenheit des Materials zu suchen. Das Gitter des duktilen *Metalls* wird unter dem Druck des Polierstahls, des Hammers oder der Poliermittelkriställchen zerkleinert und zerdreht, so daß man die Struktur dieser Schichten, deren Tiefe nur etwa 50 Å zu betragen braucht, um die Elektronen bei den kleinen benutzten Einfallswinkeln fast vollständig darin absorbieren zu lassen, eher flüssig als feinkristallin nennen kann. Man kann sich etwa vorstellen, daß die einzelnen, nur aus wenigen Elementarzellen bestehenden Kriställchen so ineinander verhakt sind und so einander durchdringen, daß der mittlere Abstand benachbarter Atome als Streuperiode bevorzugt wird. Dagegen zeigt der spröde und harte *Isolator* keine Strukturänderung nach Polieren, sondern bei ihm wird das durch die grobe Aufrauhung entstandene Kristallpulver abgetragen, wodurch man näher zu dem ungestörten, nur wenig aufgebrochenen Einkristall vordringt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. F. Kirchner für wertvolle Anregungen und Ratschläge sowie sein dauerndes Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Desgleichen danke ich Herrn Dipl.-Ing. Franz, Leiter der Fa. Steinheil u. Söhne, für die Berücksichtigung jeglicher Sonderwünsche in der Anfertigung der polierten Flächen.

München, Institut für theoretische Physik und Elektrophysikalisches Laboratorium der Technischen Hochschule, im Juli 1933.

Zur Theorie des β-Zerfalls.

Von **G. Beck** und **K. Sitte** in Prag.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1933.)

Es wird eine Behandlungsweise des radioaktiven β-Zerfalls angegeben, welche dem Umstand Rechnung zu tragen gestattet, daß bei diesen Prozessen die Gültigkeit der Erhaltungssätze für Energie und Drehimpuls nicht mehr gewahrt ist. Die erhaltene Zerfallsformel wird auf die Gestalt der kontinuierlichen β-Spektren, auf die Abhängigkeit der β-Emission von der Zerfallsenergie und vom Anregungszustand des entstehenden Kernes angewandt und führt zu einer genaueren Charakterisierung der im Kerne befindlichen Ladungen. Eine anschauliche Interpretation des betrachteten Vorganges kann durch die Vorstellung vermittelt werden, daß beim β-Zerfall ein Paar von Elektronen ungleichen Vorzeichens entsteht, von welchen das positive Elektron gleichzeitig vom Kerne absorbiert wird, während das negative zur Emission gelangt.

§ 1. Einleitung. Die β-Umwandlung eines radioaktiven Kernes besteht darin, daß ein negatives Elektron emittiert wird, während gleichzeitig die positive Ladung des Kernes um eine Einheit wächst.

Die Schwierigkeiten, welche dem Verständnis dieser Erscheinung im Wege stehen, rühren davon her, daß nach den experimentellen Befunden die β-Strahlen das radioaktive Atom mit einer nach oben begrenzten kontinuierlichen Energieverteilung verlassen, ohne daß gleichzeitig eine mit der β-Emission gekoppelte, weitere Energieabgabe des beteiligten Atoms in Form bekannter Strahlenarten nachweisbar ist.

Ein β-aktiver Atomkern ist somit in der Lage kontinuierlich variable Energiebeträge abzugeben. Unter Zugrundelegung des Energieerhaltungssatzes müssen wir daraus schließen, daß Energieinhalt und Masse eines Atomkerns selber — zumindest innerhalb des Bereiches der in Frage stehenden Energiebeträge von der Größenordnung mc^2 — variabel ist, daß somit zwei Kerne gleicher Art sich in meßbarer Weise hinsichtlich ihrer Masse voneinander unterscheiden.

Diese direkte Konsequenz des Energiesatzes steht jedoch nach Bohr in Widerspruch mit anderweitigen Erfahrungstatsachen. Wir wissen nämlich nicht nur aus der Quantentheorie der Atomhülle, daß die prinzipielle Ununterscheidbarkeit zweier gleichartiger atomarer Individuen für das Verständnis der Stabilität der Atome wesentlich ist, sondern wir kennen auch im Bereich der durch die Atomkerne bedingten Erscheinungen eine Reihe von Tatsachen, welche zeigen, daß sich Kerne gleicher Art ebenso verhalten wie in einem wohldefinierten Quantenzustand befindliche atomare

Gebilde. So ist innerhalb der Beobachtbarkeitsgrenzen die Zerfallswahrscheinlichkeit zweier gleichartiger radioaktiver Kerne dieselbe, unabhängig von der Energie der zur Emission gelangenden β-Strahlen. Ferner wissen wir aus den Beobachtungen von Bandenspektren und aus Streuversuchen, daß sich Kerne gleicher Art wie identische Individuen verhalten, daß sie also insbesondere exakt gleiche Masse besitzen. Wenn wir aber zwei Atomkerne gleicher Art als identisch ansehen, so muß notwendigerweise im Verlaufe einer β-Emission der Energiesatz verletzt werden[1]).

Das anscheinende Versagen des Energiesatzes ist nach Bohr lediglich als ein Symptom zu werten, welches die tiefgreifenden Schwierigkeiten illustriert, die noch immer einer konsequenten Synthese von mechanischer und elektrodynamischer Betrachtungsweise entgegenstehen und welche sich gegenwärtig in der Quantentheorie am auffälligsten darin äußern, daß die bisherigen Ansätze keinerlei Anhaltspunkte dafür bieten, wie Elementarladungen in Gebieten von den Abmessungen

$$a = \frac{e^2}{m c^2}$$

stabil an die Atomkerne gebunden erscheinen können.

In Anbetracht dieser Situation könnte man denken, daß das Problem des β-Zerfalls mit den jetzigen Hilfsmitteln der Atommechanik kaum angreifbar wäre. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden soll, scheint es jedoch möglich, in dieser Hinsicht einen wesentlichen Fortschritt zu erzielen, wenn man die durch die Diracsche Theorie des Elektrons beschriebene Erscheinung des sogenannten positiven Elektrons in einer unserem Problem angepaßten Weise berücksichtigt. Es wird dadurch nämlich möglich, wenigstens formal, die Aussendung eines negativen Elektrons mit der Absorption eines positiven Elektrons durch den Kern in schematische Verbindung zu bringen. Wir vergleichen dabei den β-Zerfall mit einem Prozeß, der formal dadurch zu beschreiben ist, daß ein Paar von negativ und positiv geladenen Elektronen erzeugt und das letztere sogleich vom Kern absorbiert wird. Wie wir sehen werden, erlaubt diese formale Aufteilung des Zerfallsprozesses, der physikalisch ein unteilbares Ganzes ist, sowohl die Gestalt des kontinuierlichen Energiespektrums zu erklären, als auch den experimentellen Befund über den Zusammenhang dieser Spektren mit der Lebensdauer der betreffenden Elemente. Diese Interpretation des β-Zerfalls scheint auch eine neuerliche Stütze für frühere Betrachtungen

[1]) N. Bohr, Journ. of the Chem. Soc. 1932, S. 349 (Faraday lecture 1930); Convegno di Fisica nucleare, Rom 1931.

über die Drehimpulsquantenzahlen der am Kernaufbau beteiligten Elektronen[1]) zu liefern. Es mag noch betont werden, daß die Einführung dieser Drehimpulsquantenzahlen durch eine formale Anwendung der Drehimpulsbilanz erfolgt, welche der im folgenden zu beschreibenden formalen Anwendung des Energiesatzes analog ist.

§ 2. Der Zerfallsprozeß. Die Diracsche Theorie des Elektrons hat zu dem Resultat geführt, daß das Auftreten begrenzt kontinuierlicher Spektren ein allgemeines Charakteristikum derjenigen Prozesse darstellt, bei welchen simultan ein Paar von Elektronen verschiedenen Vorzeichens ensteht. Diese Entstehungsprozesse gehen in einem Gebiet der Größenordnung

$$\Lambda = \frac{h}{2\pi m c}$$ [2])

vor sich und lassen sich nach Dirac zumindest näherungsweise noch mit den uns geläufigen Hilfsmitteln beschreiben[3]). Wollen wir nun den Mechanismus der Entstehungsprozesse für die Behandlung des begrenzt kontinuierlichen β-Spektrums der radioaktiven Substanzen nutzbar machen, so müssen wir annehmen, daß in der Umgebung des radioaktiven Kernes Entstehungsprozesse vor sich gehen, wobei jeweils das in Entstehung begriffene positive Elektron vom Kerne absorbiert wird. Die beiden Vorgänge sind dadurch miteinander verknüpft, daß wir die Ursache der Entstehungsprozesse nur darin erblicken können, daß der radioaktive Kern mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit positive Ladungen zu absorbieren vermag.

Der Absorptionsvorgang, welcher eine Elementarladung innerhalb eines Gebietes von Kerndimensionen konzentriert, liegt selbst außerhalb des Gültigkeitsbereiches unserer bisherigen theoretischen Ansätze und kann einstweilen nur — wie wir sehen werden in einfacher Weise — phänomenologisch schematisiert werden, der daran gekoppelte Entstehungsprozeß hingegen gestattet eine Anwendung der durch die Diracsche Theorie gelieferten Vorstellungen. Als bestimmend für den Entstehungsprozeß sehen wir die im Verlaufe der Kernumwandlung frei werdende Energiemenge an.

Nehmen wir an, der ursprüngliche Kern besitze die Masse M_1 und die Ladung $Z \cdot e$, der durch den radioaktiven Prozeß entstehende Kern habe

[1]) G. Beck, ZS. f. Phys. **61**, 615, 1930.

[2]) So lange nämlich, wie in den uns interessierenden Fällen die in Frage kommenden Energiebeträge von der Größenordnung mc^2 sind.

[3]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A), **126**, 360, 1930; G. Beck, ZS. f. Phys. **83**, 498, 1933; I. R. Oppenheimer u. M. S. Plesset, Phys. Rev. **44**, 53, 1933.

die Masse M_2 und die Ladung $(Z+1)\cdot e$. Der Umwandlungsprozeß ist dann mit einer Energieänderung

$$\Delta E = (M_1 - M_2)\cdot c^2 \tag{1}$$

verbunden. Sowohl M_1 und M_2 als auch ΔE sind dabei, wie bereits in § 1 hervorgehoben wurde, als scharf definierte Größen anzusehen. Die Energiedifferenz ΔE entspricht nun der Entstehung eines negativen Elektrons von der Energie W und eines positiven Elektrons von der Energie W', wobei

$$\Delta E = W + W' \tag{2}$$

sobald ΔE der Bedingung

$$\Delta E > 2\cdot mc^2 \tag{3}$$

genügt.

Dem Zustande des positiven Elektrons von der Energie W' kommt dabei in unserem Falle nur fiktive Bedeutung zu, da ja das positive Elektron vom Kerne absorbiert wird und seine Energie bzw. Masse bereits in M_2 inbegriffen ist. Der Energierelation (2) kommt daher in unserer Interpretation nur formale Bedeutung zu. Die Verletzung des Energiesatzes, welche für unser Problem charakteristisch ist, besteht darin, daß pro Prozeß jeweils der Energiebetrag W' verlorengeht, ohne daß ein anderweitiges Äquivalent dafür aufträte[2]). In ganz analoger Weise wird weiter unten in (13) und (16) auch der Drehimpulssatz formal angewendet werden, ohne daß dem Drehimpuls des fiktiv eingeführten Zustandes des positiven Elektrons physikalisch reale Bedeutung zukäme, derart, daß beim Absorptionsvorgang der Drehimpulssatz verletzt wird.

(2) beschreibt nun ein begrenzt kontinuierliches Energiespektrum, indem die Energie W des negativen Elektrons sämtliche Werte innerhalb der Grenzen mc^2 und $\Delta E - mc^2$ annehmen kann. Wir haben nun die Wahrscheinlichkeitsfunktion zu bestimmen, gemäß welcher sich die austretenden Elektronen über den zur Verfügung stehenden Energiebereich verteilen. In der weiter unten erreichten Näherung setzen wir diese Wahrscheinlichkeit einfach proportional der Dichte der Eigenfunktionen des positiven und negativen Elektrons in der Umgebung des Kernes. Gemäß unserer formalen Zerlegung des Umwandlungsprozesses können wir diesen Ansatz derart interpretieren, daß wir sagen, der Umwandlungsprozeß erfolge proportional der Wahrscheinlichkeit der Entstehungsprozesse, ohne daß ein weiterer Einfluß der Energie W' auf den Absorptionsvorgang —

---

[1]) Unter W und W' ist jeweils die Energie einschließlich der Ruhenergie mc^2 zu verstehen.

[2]) G. Beck, ZS. f. Phys. **83**, 498, 1933; vgl. dazu auch G. Beck, ZS f. Phys. **84**, 811, 1933.

etwa in der Art, daß positive Elektronen bestimmter Energie bevorzugt werden — vorhanden sei. Eine Rechtfertigung der Annahme, daß die Absorptionswahrscheinlichkeit nicht merklich von W' abhänge, können wir darin erblicken, daß innerhalb des uns interessierenden Energieintervalls die Wellenlänge der absorbierten Teilchen stets sehr groß gegen die Kerndimensionen ist und daß deshalb der Einfluß der Wellenlänge bzw. der Energie auf im Kerne stattfindende Prozesse als langsam variabel angesehen werden kann. Es bleibt aber zu beachten, daß diese Interpretationsweise den tatsächlichen Verhältnissen wegen der äußerst engen Verknüpfung der unterschiedenen Teilprozesse nur teilweise gerecht wird.

Ein weiterer Zug, welcher mit der von uns betrachteten formalen Zerlegung des Umwandlungsprozesses zusammenhängt, besteht darin, daß der Absorptionsvorgang offenbar im Inneren der eigentlichen Kerndimensionen vor sich gehen muß, während der Entstehungsprozeß innerhalb eines wesentlich größeren Bereiches erfolgt, dessen Radius R mit der Comptonschen Wellenlänge vergleichbar ist. Eine derartige räumliche Trennung so eng miteinander verknüpfter Vorgänge ist aber undenkbar, solange korrespondenzmäßige Argumente zu Recht bestehen und kann nur innerhalb der durch die Unbestimmtheitsrelationen festgelegten prinzipiellen Ortsungenauigkeit auftreten. Bezeichnet λ die Wellenlänge des entstehenden Teilchens, so ist die Ortsungenauigkeit durch $\lambda/2\pi$ und R somit durch

$$R \cong \frac{\lambda}{2\pi}$$

gegeben. Tatsächlich werden wir weiter unten diese Relation auf Grund der empirischen Daten nicht nur größenordnungsmäßig verifizieren können, sondern auch nachweisen, daß R mit zunehmender Zerfallsenergie abnimmt.

Der Tatsache, daß der Umwandlungsprozeß wenigstens zum Teil außerhalb des Kernes stattfindet, können wir phänomenologisch dadurch Rechnung tragen, daß wir dem im Kerne stattfindenden Absorptionsvorgang eine Wirkung auf den Außenraum zuordnen, welche wir formal als eine koordinatenabhängige Störungsenergie V^* einführen und welche für das Auftreten der Entstehungsprozesse verantwortlich gemacht werden kann. Durch diesen Ansatz können wir die oben geschilderte Behandlung unseres Problems in die Form eines Störungsproblems kleiden und darauf die wohlbekannten Methoden der Störungsrechnung anwenden. Die spezielle Gestalt der Funktion V^* macht sich allerdings in der hier angestrebten Näherung noch nicht bemerkbar, sie kann aber in den höheren Näherungen auf die Gestalt der kontinuierlichen β-Spektren Einfluß haben.

§ 3. Die Zerfallsformel. Um die β-Emission im einzelnen zu beschreiben, haben wir die Anzahl von Elektronen zu bestimmen, welche pro Zeiteinheit mit einer Energie zwischen W und $W + \mathrm{d}W$ einen Kern verlassen. Diese Anzahl ergibt sich nun aus der Formel

$$J(W) \cdot \mathrm{d}W = \frac{4\pi^2}{h} \left| \sum_{\varrho=1}^{4} \int u_\varrho' V^* \bar{u}_\varrho \, \mathrm{d}\tau \right|^2 \cdot \mathrm{d}W. \tag{4}$$

V^* bezeichnet hierin die Störungsenergie, welche auf das von uns betrachtete Elektron wirkt. Die Abhängigkeit der Funktion V^* vom Radius ist im einzelnen nicht bekannt, die Winkelabhängigkeit hingegen ist eng mit der Änderung des Drehimpulses, $\iota \frac{h}{2\pi}$, verknüpft, welche unser Kern im Verlaufe des Zerfallsprozesses erleidet, und soll hier in derselben Weise angesetzt werden, wie dies aus anderen analogen Problemen geläufig ist. Bleibt der Drehimpuls des Kerns ungeändert, $\Delta\iota = 0$, so ist V^* winkelunabhängig, für $\Delta\iota = 1$ wird V^* einer Kugelfunktion erster Ordnung proportional usw.

u_ϱ' und u_ϱ sind Eigenfunktionen, welche zum Anfangszustand von der Energie $-W'$ und zum Endzustand von der Energie W gehören. $\bar{u}_\varrho$ bezeichnet den konjugiert komplexen Wert von u_ϱ. W und W' sind durch (2) miteinander verknüpft.

In einem Coulombfeld lauten nun die Eigenfunktionen

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= F_j \cdot w_j^{(1)}, \quad u_2 = F_j \cdot w_j^{(2)}, \quad u_3 = G_j \cdot w_j^{(3)}, \quad u_4 = G_j \cdot w_j^{(4)}, \\ u_1' &= G_{j'} \cdot w_{j'}^{(3)}, \quad u_2' = G_{j'} \cdot w_{j'}^{(4)}, \quad u_3' = F_{j'} \cdot w_{j'}^{(1)}, \quad u_4' = F_{j'} \cdot w_{j'}^{(2)}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

und hängen noch von einer Drehimpulsquantenzahl ab, welche der Werte

$$j, j' = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \tag{6}$$

fähig ist. Die radialen Funktionen F_j und G_j lassen sich durch Potenzreihenentwicklungen vom Nullpunkt aus darstellen. Beschränken wir uns jeweils auf das erste Reihenglied[1]), so gilt

$$\left.\begin{aligned} F_j &= N \cdot \left\{ (\gamma + j) \cdot \sqrt{\frac{W}{mc^2} - 1} - i \frac{Z}{137} \sqrt{\frac{W}{mc^2} + 1} \right\} \cdot r^{\gamma - 1}, \\ G_j &= N \cdot \left\{ (\gamma - j) \cdot \sqrt{\frac{W}{mc^2} + 1} - i \frac{Z}{137} \sqrt{\frac{W}{mc^2} - 1} \right\} \cdot r^{\gamma - 1}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

[1]) Da wir in (7) die höheren Reihenglieder vernachlässigen, können die folgenden Entwicklungen nicht beanspruchen, als quantitative Lösung unseres Problems angesehen zu werden. Die Schlüsse, welche wir weiter unten aus unseren Formeln ziehen werden, können aber durch Berücksichtigung der höheren Näherungen nicht mehr wesentlich beeinflußt werden.

In (7) bezeichnet

$$\gamma = + \sqrt{j^2 - \left(\frac{Z}{137}\right)^2} \tag{8}$$

und

$$N^2 = \frac{2\pi m}{h^2} \cdot e^{\frac{\pi}{k b}\frac{W}{m c^2}} \cdot (2k)^{2\gamma - 1} \cdot \frac{\left| \Gamma\left(\gamma + \frac{i}{k b}\frac{W}{m c^2}\right)\right|^2}{\Gamma(2\gamma + 1)^2}. \tag{9}$$

Die Wellenzahl k ist durch

$$k = \frac{2\pi m c}{h} \sqrt{\left(\frac{W}{m c^2}\right)^2 - 1}$$

und der Bohrsche Radius der K-Schale durch

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

gegeben.

Die Funktionen F'_j und G'_j erhalten wir, indem wir in (7), (8) und (9) die Größen j, γ, W, k durch j', γ', W', k', ferner Z und b durch $-Z$ und $-b$ ersetzen.

Die Größen $w_j^{(\varrho)}$ sind Funktionen der Winkelkoordinaten allein. Unter Benutzung der von Darwin eingeführten Kugelfunktionen[1]) lassen sie sich schreiben

$$w_j^{(1)} = M_j \cdot P^u_{-j}, \qquad w_j^{(2)} = M_j \cdot P^{u+1}_{-j},$$
$$w_j^{(3)} = M_j \cdot (-j + u) \cdot P^u_{-j-1}, \qquad w_j^{(4)} = M_j \cdot (j + 1 + u) \cdot P^{u+1}_{-j-1},$$

für $j < 0$ und

$$w_j^{(1)} = M_j \cdot (j + u) \cdot P^u_{j-1}, \qquad w_j^{(2)} = M_j \cdot (-j + 1 + u) \cdot P^{u+1}_{j-1},$$
$$w_j^{(3)} = M_j \cdot P^u_j, \qquad w_j^{(4)} = M_j \cdot P^{u+1}_j,$$

für $j > 0$. Der Normierungsfaktor M_j ist dabei so zu wählen, daß

$$\sum_{\varrho} \int\int |w_j^{(\varrho)}|^2 \cdot \sin\vartheta \cdot \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi = 2.$$

---

[1]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928, bezeichnet

$$P_l^u = \frac{(l-u)!}{2^l \cdot l!} \sqrt{1 - z^2}^u \frac{d^{l+u}}{dz^{l+u}} (z^2 - 1)^l \cdot e^{iu\varphi}; \quad z = \cos\vartheta.$$

Führen wir nun die Eigenfunktionen u_ϱ und u'_ϱ in (4) ein und integrieren wir über eine Kugel vom Radius R, so erhalten wir die Zerfallsformel

$$J_{jj'}(W) = \frac{K}{(\gamma+\gamma'+1)^2\,\Gamma(2\gamma+1)^2\,\Gamma(2\gamma'+1)^2}$$

$$\cdot\left\{\sqrt{\left(\frac{W}{mc^2}\right)^2-1}\right\}^{2\gamma-1}\cdot\left|\Gamma\left(\gamma+\frac{i}{kb}\,\frac{W}{mc^2}\right)\right|^2\cdot e^{\frac{\pi}{kb}\,\frac{W}{mc^2}}$$

$$\cdot\left\{\sqrt{\left(\frac{W'}{mc^2}\right)^2-1}\right\}^{2\gamma'-1}\cdot\left|\Gamma\left(\gamma'+\frac{i}{k'b}\,\frac{W'}{mc^2}\right)\right|^2\cdot e^{-\frac{\pi}{k'b}\,\frac{W'}{mc^2}}$$

$$\cdot\left|\left\{(\gamma+j)\sqrt{\frac{W}{mc^2}-1}+i\,\frac{Z}{137}\sqrt{\frac{W}{mc^2}+1}\right\}\left\{(\gamma'-j')\sqrt{\frac{W'}{mc^2}+1}\right.\right.$$

$$\left.+i\,\frac{Z}{137}\sqrt{\frac{W'}{mc^2}-1}\right\}A_{jj'}$$

$$+\left\{(\gamma-j)\sqrt{\frac{W}{mc^2}+1}+i\,\frac{Z}{137}\sqrt{\frac{W}{mc^2}-1}\right\}\left\{(\gamma'+j')\sqrt{\frac{W'}{mc^2}-1}\right.$$

$$\left.\left.+i\,\frac{Z}{137}\sqrt{\frac{W'}{mc^2}+1}\right\}B_{jj'}\right|^2 \tag{10}$$

mit

$$K = \frac{4\pi^3}{h^3c^2}\cdot\overline{V^*}^2\cdot R^2\cdot\left(\frac{2R}{\Lambda}\right)^{2(\gamma+\gamma')} \tag{11}$$

$\overline{V^*}$ ist ein Mittelwert der Störungsenergie V^*, $A_{jj'}$ und $B_{jj'}$ stellen Konstante von der Größenordnung Eins dar, welche sich aus

$$\left.\begin{aligned} A_{jj'} &= \int \mathrm{d}\varphi\int \sin\vartheta\cdot\mathrm{d}\vartheta\cdot v^*\cdot(\overline{w_j^{(1)}}\cdot w_{j'}^{(3)}+\overline{w_j^{(2)}}\cdot w_{j'}^{(4)}),\\ B_{jj'} &= \int \mathrm{d}\varphi\int \sin\vartheta\cdot\mathrm{d}\vartheta\cdot v^*\cdot(\overline{w_j^{(3)}}\cdot w_{j'}^{(1)}+\overline{w_j^{(4)}}\cdot w_{j'}^{(2)})\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

berechnen lassen, wenn v^*, der winkelabhängige Teil der Funktion V^*, bekannt ist.

Um einen Überblick über die durch (10) beschriebenen Verhältnisse zu erhalten, wurden nun mehrere der Übergangselemente $J_{jj'}(W)$ numerisch ausgewertet.

§ 4. Übergänge zwischen Grundzuständen. Es soll zunächst angenommen werden, daß der entstehende Kern nach dem Zerfallsprozeß im energetisch tiefsten Zustand zurückbleibt, wie dies bekanntlich im Falle der Umwandlung RaE → RaF eintritt. Wir nehmen weiter an, daß der Dreh-

impuls des Kerns beim Zerfall ungeändert bleibt, $\Delta\iota = 0$, $v^* = 1$. Es ergibt sich dann aus (12)

$$A_{jj'} = B_{jj'} \begin{cases} = 1 \text{ für } j = -j', \\ = 0 \text{ für } j \neq -j'. \end{cases} \tag{13}$$

Die Auswahlregel (13) entspricht wiederum, wie man leicht erkennt, formal dem Erhaltungssatz für den Drehimpuls. Tatsächlich wird aber natürlich in dem hier betrachteten Falle der Drehimpulssatz in derselben Weise verletzt, wie der Energiesatz.

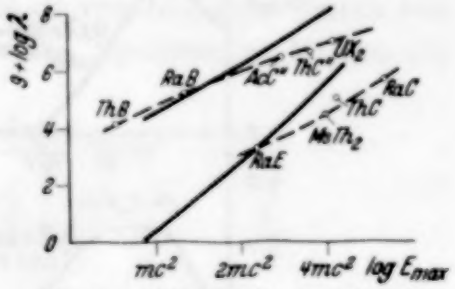

Fig. 1. Abhängigkeit der Zerfallskonstante von der Energie.

In Fig. 2 ist $J_{jj'}(W)/K$ als Funktion der Energie W für die sechs niedrigsten, mit (13) verträglichen Werte von j und j' aufgetragen. ΔE ist dabei zu $4 \cdot mc^2$ angenommen. Dieser Annahme entspricht eine obere Grenze des kontinuierlichen β-Spektrums,

$$E_{\max} = \Delta E - 2 \cdot mc^2, \tag{14}$$

von $E_{\max} = 2 \cdot mc^2 = 10^6$ e Volt, was näherungsweise mit den beim Zerfall von RaE vorliegenden Verhältnissen übereinstimmt.

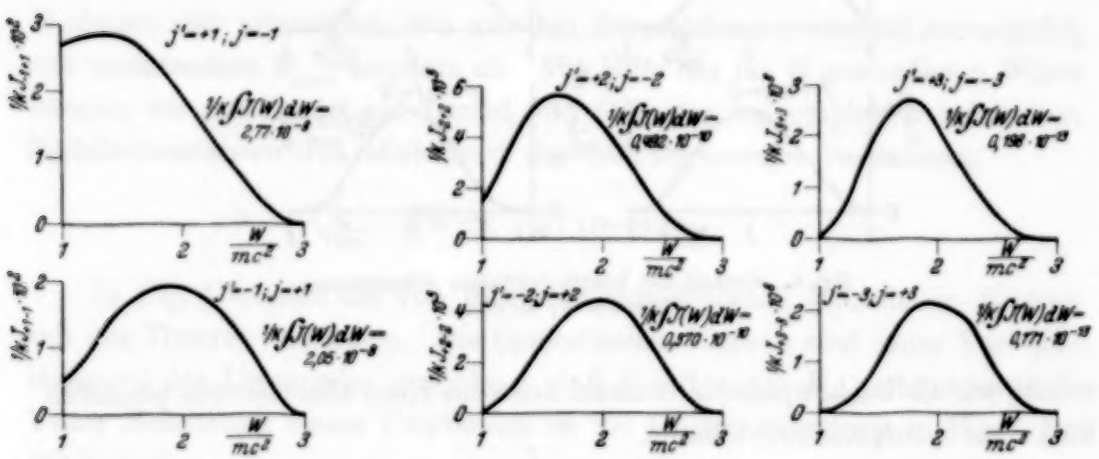

Fig. 2. Gestalt des kontinuierlichen β-Spektrums. $\Delta E = 4\,mc^2$; $\Delta\iota = 0$.

Vergleicht man Fig. 2 mit den von Ellis gemessenen Kurven[1]), so ergibt sich, daß Übergänge vom Typus $j' = \pm 1 \to j = \pm 1$, $j' = -2$

[1]) E. Rutherford, J. Chadwick u. C. D. Ellis, Radiations from radioactive substances, S. 408. Cambridge 1930.

$\to j = +2$, $j' = -3 \to j = +3$ nicht auftreten. Die Übergänge $j' = +2 \to j = -2$, $j' = +3 \to j = -3$ geben hingegen die Ellisschen Kurven gut wieder. Wir werden so dazu geführt, anzunehmen, daß jeder β-Umwandlung eines Kerns eine gewisse Quantenzahl j' zugeordnet ist,

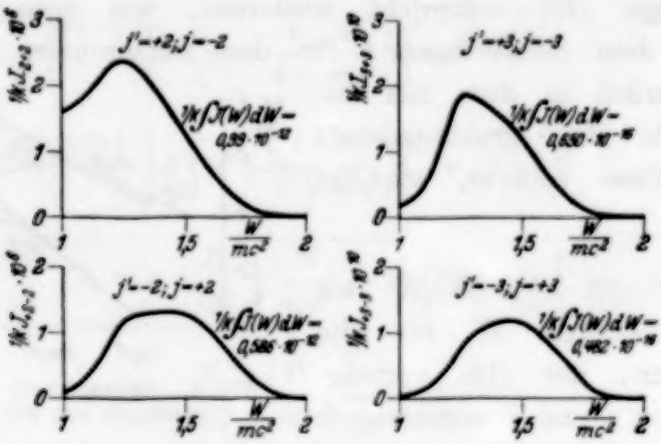

Fig. 3. Gestalt des kontinuierlichen β-Spektrums.
$\Delta E = 3\,m\,c^2$; $\Delta i = 0$.

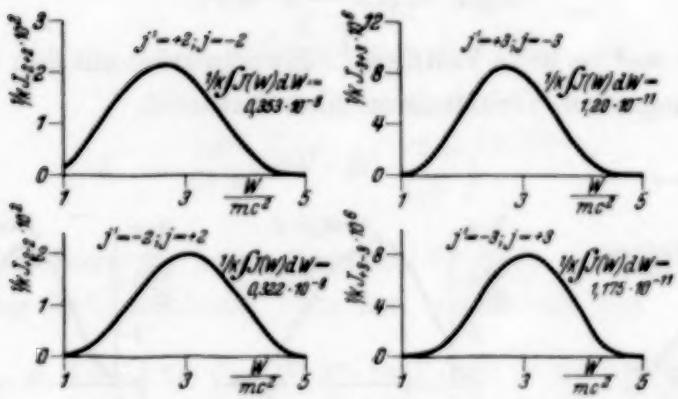

Fig. 4. Gestalt des kontinuierlichen β-Spektrums.
$\Delta E = 6\,m\,c^2$; $\Delta i = 0$.

welche wir als Drehimpulsquantenzahl des vom Kern absorbierten positiven Elektrons interpretieren können.

In Fig. 3 und 4 sind die $J_{jj'}(W)/K$-Kurven für $\Delta E = 3 \cdot mc^2$ und $\Delta E = 6 \cdot mc^2$ gezeichnet.

Die Zerfallswahrscheinlichkeit für einen Übergang der hier betrachteten Art bestimmt sich aus

$$\lambda_{jj'} = \int_{mc^2}^{E_{max} + mc^2} J_{jj'}(W) \cdot dW. \qquad (15)$$

Die Abhängigkeit der Zerfallskonstanten $\lambda_{jj'}$ von E_{max} erhalten wir nun, indem wir $J_{jj'}(W)$ aus (10) in (15) einsetzen. Man erkennt leicht, daß wir so zwei verschiedene Kurven erhalten, je nachdem ob wir $j' = +2$ oder $j' = +3$ setzen. Dies ist im Einklang mit dem kürzlich von Sargent erhaltenen Resultat, daß sich die β-Strahler nach ihrer Abhängigkeit von E_{max} in zwei verschiedene Gruppen einteilen lassen[1]).

Vergleichen wir zwei β-Strahler, welche zu verschiedenen Werten von j' und näherungsweise demselben Wert von E_{max} gehören, so können wir die Größe

$$\left(\frac{2R}{\Lambda}\right)^{4,16} = \frac{\lambda_{-3+3}}{\lambda_{-2+2}} \cdot \frac{\int \frac{J_{-2+2}}{K} \mathrm{d}W}{\int \frac{J_{-3+3}}{K} \mathrm{d}W}$$

dadurch bestimmen, daß wir die Werte von $J_{jj'}(W)/K$ aus den in der Figur gezeichneten Kurven entnehmen. Es ergibt sich so

$$\frac{2R}{\Lambda} = 1{,}19 \text{ für } E_{max} = 2 \cdot mc^2,$$

$$\frac{2R}{\Lambda} = 1{,}01 \text{ für } E_{max} = 4 \cdot mc^2.$$

R nimmt also tatsächlich, wie aus den Betrachtungen von § 2 hervorgeht, mit wachsendem E_{max} langsam ab. Mit Hilfe der für R gewonnenen Werte können wir nun leicht auf Grund von (15) aus den empirisch bekannten Zerfallskonstanten den Mittelwert der Störungsenergie bestimmen,

$$\overline{V^*} \cong 1{,}4 \cdot 10^{-16} \text{ Erg}.$$

In Fig. 4 werden die von Sargent experimentell gefundenen Kurven mit der Theorie verglichen. Die theoretischen Kurven sind unter Vernachlässigung des Umstandes gezeichnet, daß R selbst mit E_{max} etwas variiert. Unter Beachtung dieses Umstandes ist die Übereinstimmung in Fig. 1 befriedigend.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die schwache β-Aktivität von Kalium und Rubidium, wenn wir sie wirklich einem langlebigen Isotop

---

[1]) B. W. Sargent, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 659, 1933. Es wäre von Interesse festzustellen, ob AcB, welches aus der Sargentschen Gesetzmäßigkeit herausfällt, ein β-Spektrum vom Typus $j' = \pm 1$ hat.

der betreffenden Elemente zuordnen wollen, aus dem Rahmen der hier besprochenen Gesetzmäßigkeiten weit herausfällt. Es scheint aber verfrüht zu sein, zu diesem Umstand heute Stellung zu nehmen, da die heutigen experimentellen Befunde auch die Möglichkeit offen lassen, daß die β-Strahlung aus dem kurzlebendigen Zerfallsprodukt einer sehr langsamen α-Umwandlung der betreffenden Elemente stammt.

§ 5. Übergänge zu angeregten Zuständen. Wir haben nun noch den Umstand zu berücksichtigen, daß ein Kern nach einem β-Zerfall in einem angeregten Zustand, etwa von der Energie $\varepsilon_\varkappa$ über dem Grundzustand, zurückbleiben kann. Die Wahrscheinlichkeit für einen derartigen Prozeß können wir dann wiederum aus (10) entnehmen, wenn wir in (2) und (3) den Energiebetrag ΔE durch die effektiv frei werdende Energie $\Delta E - \varepsilon_\varkappa$ ersetzen. Ist der Übergang zu einem angeregten Zustand mit keiner Änderung des Drehimpulses verbunden, so können die Betrachtungen von § 4 sofort sinngemäß auf diesen Fall übertragen werden[1]).

Für Übergänge, durch welche im Kern ein Dipolmoment angeregt wird und welche infolgedessen mit einer Drehimpulsänderung $\Delta \iota = 1$ verbunden sind, gilt (13) nicht mehr. Setzen wir in diesem Falle $v^* = \cos\vartheta$, so erhalten wir aus (12) die Auswahlregeln

$$j = j'; \; j = -j' \pm 1,$$

und die Koeffizienten A und B nehmen die Werte an

$$A_{jj'} = B_{jj'} = \frac{\sqrt{2}}{3} \quad \text{für} \quad |j|, \; |j'| = 1, 2,$$

$$A_{jj'} = B_{jj'} = \frac{\sqrt{6}}{5} \quad \text{für} \quad |j|, \; |j'| = 2, 3.$$

Für diese Übergänge wurden in Fig. 5 und 6 wiederum mehrere $J_{jj'}(W)/K$-Kurven für $\Delta E - \varepsilon_\varkappa = 4 \cdot mc^2$ durchgerechnet. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten (15), welche sich aus Fig. 1, 5 und 6 ergeben, sind in Tabelle 1 angegeben.

---

[1]) Es ist dabei zu beachten, daß, im Falle mehrere konkurrierende Prozesse auftreten, welche zu einem Endzustand derselben Quantenzahl j des zur Emission gelangenden Elektrons gehören, Wahrscheinlichkeitsinterferenzen auftreten können, da das in (4) auftretende Matrixelement von der Gestalt

$$\Big| \sum_K \sum_\varrho \int u_\varrho^{(K)'} V^* \overline{u_\varrho^{(K)}} \, \mathrm{d}\tau \Big|$$

ist.

Man entnimmt aus Tabelle 1, daß die Wahrscheinlichkeiten für Übergänge zu Zuständen mit geändertem Drehimpuls des Kerns beträchtlich überwiegen. Natürlich nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit zu angeregten Zuständen außerdem noch mit wachsender Anregungsenergie

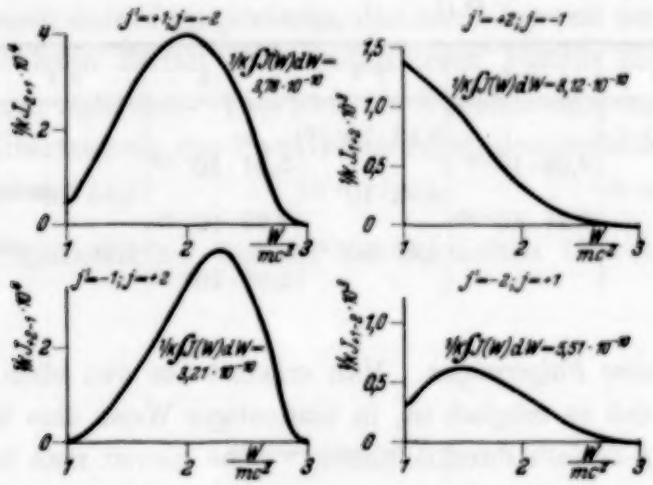

Fig. 5. Gestalt des kontinuierlichen β-Spektrums.
$\Delta E = 4\,m\,c^2$; $\Delta\iota = \pm 1$.

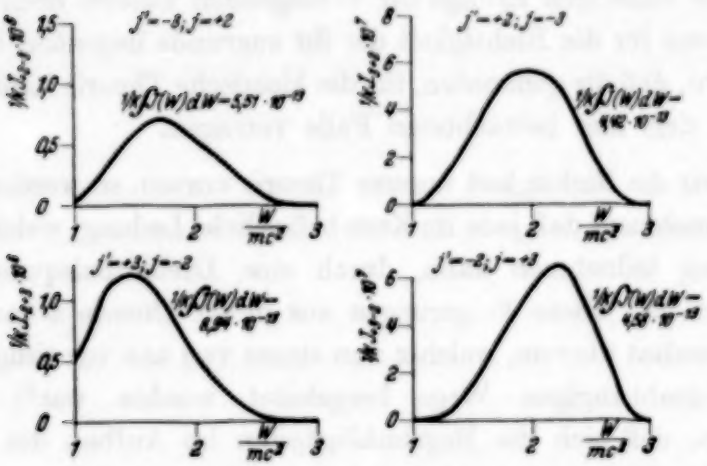

Fig. 6. Gestalt des kontinuierlichen β-Spektrums.
$\Delta E = 4\,m\,c^2$; $\Delta\iota = \pm 1$.

gemäß Fig. 1 ab, da ja im Falle eines hoch angeregten Zustandes die effektiv übertragene Energie $\Delta E - \varepsilon_x$ kleine Werte annimmt. Man erkennt aber doch, daß beim β-Zerfall Anregungszustände von nicht zu hoher Anregungsenergie in der Regel bevorzugt besetzt werden. Dies trifft auch tatsächlich für die meisten der genauer untersuchten β-Strahler zu. Ebenso erkennt

man, daß — im Einklang mit der Erfahrung — nur solche Zustände angeregt werden können, deren Anregungsenergie im Bereich des kontinuierlichen β-Spektrums liegt.

Tabelle 1. Werte von $\frac{1}{K}\int J_{jj'}(W)\cdot dW$ für $\Delta E - \varepsilon_x = 4\cdot mc^2$.

$j'=$	$+1$	-1	$+2$	-2	$+3$	-3
$j=-1$	$2{,}77\cdot10^{-8}$		$8{,}12\cdot10^{-10}$			
$+1$		$2{,}05\cdot10^{-8}$		$5{,}51\cdot10^{-10}$		
-2	$3{,}78\cdot10^{-10}$		$4{,}92\cdot10^{-11}$		$8{,}94\cdot10^{-13}$	
$+2$		$3{,}21\cdot10^{-10}$		$3{,}70\cdot10^{-11}$		$5{,}51\cdot10^{-13}$
-3			$4{,}42\cdot10^{-13}$		$1{,}98\cdot10^{-14}$	
$+3$				$4{,}58\cdot10^{-13}$		$1{,}71\cdot10^{-14}$

§ 6. Allgemeine Folgerungen. Man erkennt aus den oben gegebenen Entwicklungen, daß es möglich ist, in eindeutiger Weise eine theoretische Behandlung des β-Zerfalls durchzuführen, welche, soweit man bisher sehen kann, in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung steht. Wenngleich ein endgültiger Beweis dafür gegenwärtig noch nicht geführt werden kann, daß die Erhaltungssätze notwendigerweise aufgegeben werden müssen, so dürften die bisherigen Erfolge der vorliegenden Theorie doch ein neuerliches Argument für die Richtigkeit der ihr zugrunde liegenden Bohrschen Ansicht liefern, daß die genannten, für die klassische Theorie fundamentalen Theoreme in dem hier betrachteten Falle versagen.

Setzen wir die Richtigkeit unserer Theorie voraus, so werden wir dazu geführt, anzunehmen, daß jede im Kern befindliche Ladung, welche an einer β-Umwandlung teilnehmen kann, durch eine Drehimpulsquantenzahl j' charakterisiert ist. Diese Folgerungen aus dieser Theorie stimmen genau mit einem Resultat überein, welches von einem von uns vor einigen Jahren auf einem unabhängigen Wege hergeleitet worden war[1]). Damals wurde gezeigt, daß sich die Regelmäßigkeiten im Aufbau des Isotopensystems in der Weise beschreiben lassen, daß man jedem sogenannten „freien" Kernelektron eine Diracsche Drehimpulsquantenzahl zuordnet. Im Rahmen der hier gegebenen Theorie erhalten nun diese Quantenzahlen eine wohldefinierte physikalische Bedeutung derart, daß sie jetzt die Gestalt des kontinuierlichen β-Spektrums festlegen, welches der Emission des in Frage stehenden Elektrons zugeordnet ist. Wir können in diesem

[1]) G. Beck, ZS. f. Phys. **61**, 615, 1930.

Umstand eine neuerliche Stütze für die Ansicht erblicken, daß der damals angegebenen Einteilung in „freie" und „gebundene" Kernelektronen eine physikalisch reale Bedeutung zukommt. Die Quantenzahlen $j' = +2$ und $j' = +3$, welche beim Zerfall der β-Strahler eine Rolle spielen, entsprechen in der Terminologie des Atombaus einem $d_{3/2}$- bzw. $f_{5/2}$-Term. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß nach Ausweis der Sargentschen Experimente beim Zerfall einer radioaktiven Familie nie mehr als vier $d_{3/2}$-Elektronen auftreten. Dies steht in Übereinstimmung mit der früher gegebenen Übertragung des Paulischen Äquivalenzverbots, auf die freien Kernelektronen.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Universität, Mai 1933.

Zur Absorption der Höhenstrahlung.

Von **H. J. Bhabha** in Cambridge, zur Zeit in Zürich.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1933.)

Es wird versucht, die einfachsten Annahmen zu formulieren, die zur Wiedergabe des experimentellen Befundes über die Absorption der Höhenstrahlung hinreichen. Man findet, daß die Annahme völliger Absorption durch die Erzeugung der Showers hinreicht, um die vorliegenden experimentellen Tatsachen zu erklären. Durch Vergleich mit den Experimenten berechnet man numerische Resultate für die verschiedenen vorkommenden Vorgänge, wie z. B. den Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung einer Showers an einem Bleikern.

Die Absorption der Höhenstrahlung von verschiedenen Metallen am Meeresniveau ist von mehreren Experimentatoren durch die Koinzidenzmethode untersucht worden. In den schönen von Rossi[1]) auf der Physikerkonferenz in Zürich vorgetragenen Experimenten über die Absorption der Höhenstrahlung in Blei waren mindestens drei Teilchen nötig, um eine dreifache Koinzidenz hervorzurufen, und es liegt nahe, diese Prozesse mit den „Showers" zu identifizieren, die von Blackett und Occhialini[2]) beobachtet worden sind. In der Tat wurde dies von Rossi gemacht, der in seinem Vortrag qualitative Erklärungen mancher Experimente gegeben hat. Weiter scheint durch die Versuche von Swann und Montgomery[3]) festzustehen, daß jeder „Shower" wahrscheinlich aus mindestens 100 Teilchen besteht. In der vorliegenden Arbeit soll die wesentliche Rolle, welche die Showers in der Absorption der Höhenstrahlung spielen, näher untersucht werden.

Unser Gedankengang ist folgender: Wir gehen von bestimmten einfachen Annahmen aus, die so wenig wie möglich über das Wesen der primären, sekundären usw. Strahlung voraussetzen, und sehen, wie weit die Experimente durch diese Annahmen erklärt werden können. Wir werden auch versuchen, einige quantitative Schlüsse auf die verschiedenen Elementarprozesse aus den Experimenten zu ziehen. Es soll auch diskutiert werden, welche Annahmen für die Folgerungen wesentlich sind und welche durch andere ersetzt werden können, ohne die Schlüsse zu ändern.

---

[1]) B. Rossi, Helv. Phys. Acta, Bericht über die Physikalische Vortragswoche der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich, Juni 1933.

[2]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933.

[3]) N. Swann u. N. Montgomery, Phys. Rev. **44**, 52, 1933.

Wir machen die folgenden Voraussetzungen: Ein Primärstrahl kann bei seinem Durchgang durch die Materie einen Shower erzeugen. Ein Teilchen dieses Showers soll eine Energie haben, die erheblich größer als die Energien der anderen Teilchen ist, und wir lassen die Möglichkeit offen, daß dieses Teilchen das Primärteilchen mit einem bestimmten Energieverlust sei. Wir nennen dieses Teilchen ein sekundäres Teilchen. Die anderen dagegen werden einfach als Showerteilchen bezeichnet. Dieses sekundäre Teilchen kann wieder einen Shower erzeugen. Dagegen soll kein Teilchen dieses zweiten Showers die Fähigkeit haben, einen neuen Shower hervorzubringen. Alle diese Voraussetzungen werden weiter unten diskutiert.

Es wird angenommen, daß die primäre Strahlung senkrecht von oben kommt, und weiter, daß die Bahn des vom Primärstrahl erzeugten sekundären Teilchens einen kleinen Winkel mit dem Primärstrahl einschließt. Die erstere Annahme ist sicher nicht wahr, obwohl Bothe und Kolhörster[1]) und auch Kunze[2]) gezeigt haben, daß die Strahlung am Meeresniveau[3]) nicht isotrop ist, sondern hauptsächlich senkrecht von oben kommt. Man kann leicht einsehen, daß eine Winkelverteilung der primären Intensität keine wesentlichen Unterschiede für die folgenden Schlüsse bedeuten würde, und die Annahme des senkrechten Einfalls macht die Rechnung sehr viel einfacher. Dies ist infolge der Unbestimmtheit der Messungen gerechtfertigt.

Es wird auch angenommen, daß die Showerteilchen eine bestimmte Reichweite D cm in Blei haben. Wir werden von dieser Annahme weiter unten zu sprechen haben. Die Bremsung der primären und sekundären Strahlung soll vernachlässigt werden gegen die Absorption, die bei der Erzeugung der Showers eintritt, was später völlig bestätigt wird.

Es sei nun I_p die Intensität der primären Strahlung, definiert als die Anzahl von Teilchen, die in der Sekunde auf 1 cm^2 einer horizontalen Fläche fallen, und I_S die Intensität der sekundären Strahlung. Wir bezeichnen mit $I_S^{P,b}$, $I_S^{P,l}$ die Intensitäten der sekundären Strahlung im Gleichgewicht mit einer primären Intensität I_P in Blei bzw. Luft. Sei a_b, a_l die Wahrscheinlichkeit in Blei bzw. Luft, daß auf der Strecke 1 cm der Substanz von der primären Strahlung einer einheitlichen Intensität ein Shower erzeugt wird. Bei diesem Prozeß entsteht ein sekundäres Teilchen. Sei b_b, b_l die ähnlich definierte Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines Showers durch ein Sekundärteilchen. In diesem Prozeß wird ein Teilchen von der

[1]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929.
[2]) P. Kunze, ebenda **83**, 1, 1933.
[3]) B. Gross, ebenda **83**, 214, 1933.

sekundären Strahlung weggenommen. Man hat also für Gleichgewicht in Luft bzw. Blei

$$\left.\begin{aligned} a_l\, I_P &= b_l\, I_S^{P,l}, \\ a_b\, I_P &= b_b\, I_S^{P,b}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Wir denken uns eine Bleischicht, die horizontal in der Luft aufgestellt sein soll. Die Ordinate x soll von der oberen Fläche nach unten gemessen werden. $x = O$, $x = X$ sind die obere bzw. untere Fläche der Bleischicht. Wir haben die einfache Beziehung

$$\mathrm{d}\, I_S^b = (-\, b_b\, I_S^b + a_b\, I_P^b)\, \mathrm{d}\, x,$$

mit

$$I_P^b = I_{P_0}\, e^{-a_b x}.$$

Die Lösung dieser Gleichung mit $I_S^b = I_S^{P_0,\,l}$ für $x = 0$ ist

$$I_S^b = I_S^{P_0,\,l}\, e^{-b_b x} + \frac{a_b}{b_b - a_b}\, I_{P_0} \left\{ e^{-a_b x} - e^{-b_b x} \right\} \tag{2}$$

Falls $b_b \gg a_b$ ist, und für die Dicke X die Bedingung $a_b X \ll 1$ erfüllt ist, kann diese Lösung unter Berücksichtigung von (1) geschrieben werden:

$$I_S^b = I_S^{P_0,\,b} + (I_S^{P_0,\,l} - I_S^{P_0,\,b})\, e^{-b_b x}. \tag{3}$$

Es wird unten gezeigt, daß tatsächlich $b_b \gg a_b$ ist, und daß für Schichtdicken von Blei kleiner als 10 cm $a_b X \ll 1$, d. h. die Änderung der primären Intensität vernachlässigt werden kann.

Rossi[1]) hat die folgenden Versuche angestellt. Er verwendet drei Geiger-Müllersche Zählrohre, die so angeordnet sind wie es die Fig. 1 zeigt,

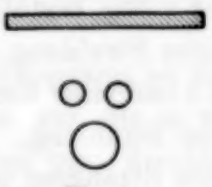

Fig. 1.

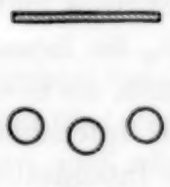

Fig. 2.

und bringt Bleischichten von verschiedenen Dicken darüber. Bei einigen Meßreihen war der Bleischirm 1,2 cm vom oberen Zählrohr entfernt, bei anderen 14,6 cm. Er hat auch die Zählrohre wie in Fig. 2 aufgestellt und eine Bleischicht von solchen Dimensionen benutzt, daß kein Teilchen von dieser Bleischicht durch zwei Zählrohre gehen konnte[2]). In allen Fällen bekommt er Kurven von derselben Art (Fig. 3).

[1]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933.
[2]) B. Rossi, l. c.; Helv. Phys. Acta.

Aus Gleichung (3) erkennen wir, daß die primären und sekundären Teilchen allein nicht hinreichend sind, diese Kurve zu erklären. Es soll betont werden, daß die Übergangseffekte schon berücksichtigt worden sind. Jetzt betrachten wir die Koinzidenzen, die von den Showers hervorgerufen werden. Wegen der beschränkten Reichweite D der Showerteilchen werden nur diejenigen Showers zu den Koinzidenzen beitragen, die in der unteren Schicht des Bleis von der Dicke D cm erzeugt werden. Für die Zahl der Koinzidenzen, die durch die sekundären Teilchen pro Quadratzentimeter erzeugt werden, findet man:

$$\int_{X_0}^{X} b_b I_S^b \, \mathrm{d}x = b_b I_S^{P_0 b} (X - X_0) + (I_S^{P_0 l} - I_S^{P_0 b})(e^{-b_b X_0} - e^{-b_b X}),$$

wobei hier und weiter unten X_0 für $X \leqq D$, $= 0$, und für $X > D$, $X - X_0 = D$ zu setzen ist. X ist hier die Dicke der Bleischicht. Man hat infolgedessen für die gesamte Anzahl N der Koinzidenzen

$$N = \{a_b I_{P_0}(X - X_0) + (I_S^{P_0 l} - I_S^{P_0 b})(e^{-b_b X_0} - e^{-b_b X})\} B_S$$
$$+ a_b I_{P_0}(X - X_0) \cdot B_P + \{I_S^{P_0 b} + (I_S^{P_0 l} - I_S^{P_0 b}) e^{-b_b X}\} A + C(X), \quad (4)$$

wo die B_S, B_P, A Koeffizienten sind, die nur wenig von den geometrischen Bedingungen abhängen, und für Schichtdicken größer als D ganz konstant

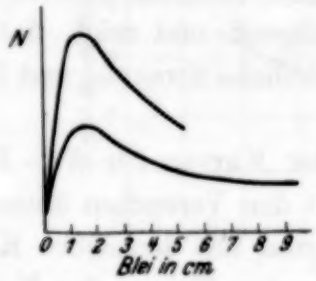

Fig. 3.

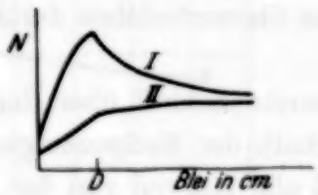

Fig. 4.

sind. Das erste und zweite Glied stammt von den Showers, die von der sekundären bzw. primären Strahlung erzeugt werden, das dritte Glied rührt von den durch die primäre und sekundäre Strahlung allein erzeugten Koinzidenzen her. (A ist gleich Null zu setzen für die Anordnung Fig. 2, und auch für den Fall, daß die sekundären Teilchen die primären Teilchen mit einem bestimmten Energieverlust sind.) $c(X)$ ist ein kleines Glied, das von der verhältnismäßig sehr kleinen Anzahl der in Luft erzeugten Showers herrührt. Für $X < D$ soll $c(X)$ ungefähr konstant, und für $X > D$ gleich Null sein. Wegen der Tatsache, daß die Showers aus einer großen Anzahl (etwa 100) von Teilchen bestehen, sind B_S, $B_P \gg A$. Wegen (4) bekommen wir Kurven von der Art I oder II in Fig. 4, je nachdem die

Gleichgewichtsintensität in Luft $I_S^{P_0\,l}$ größer oder kleiner als die in Blei $I_S^{P_0\,b}$ ist. Durch Vergleich mit Fig. 3 schließen wir, daß die Gleichgewichtsintensität $I_S^{P_0\,l}$ in Luft tatsächlich größer als $I_S^{P_0\,b}$ in Blei ist.

Das wesentliche des Ausdrucks (4) liegt darin, daß das Maximum für alle Kurven (in Blei) an der Stelle $X = D$, der Reichweite der Showerteilchen in Blei liegt, und zweitens, daß für $X > D$ der Ausdruck (4) streng von der Form

$$N = E + F e^{-b_b x} \tag{5}$$

ist, wobei der Koeffizient b_b des Exponenten für alle Kurven derselbe sein muß.

Der erste Schluß stimmt sehr gut mit den Versuchen. Man findet, daß das Maximum in Blei in allen Kurven bei $X \sim 1{,}6$ cm liegt. Wir schließen daraus, daß die Reichweite der Showerteilchen in Blei $\sim 1{,}6$ cm ist. Heisenberg[1]) hat nun die Reichweite von Elektronen verschiedener Energien in Blei ausgerechnet, und findet, daß ein Elektron, um eine Reichweite von etwa 1,6 cm in Blei zu haben, eine Energie von ungefähr $100\, mc^2$ haben muß. Blackett und Occhialini[2]) haben auch die Energien mancher Showerelektronen in ihrer Wilsonkammer durch die Krümmung in einem Magnetfeld abgeschätzt, und finden Energien ebenfalls von der Ordnung $100\, mc^2$. Die Übereinstimmung ist befriedigend und zeigt, daß die Absorption der Showerteilchen durch die gewöhnliche Streuung und Bremsung geschieht.

Der zweite Schluß über den Abfall der Kurven für $X > D$ stimmt auch innerhalb der Meßgenauigkeit gut mit den Versuchen überein. Man findet, daß alle Kurven von der Form (5) sind mit demselben Koeffizient im Exponenten. In Fig. 5 sind die berechneten Kurven für $X > D$ und für $b_b = 0{,}26\ \text{cm}^{-1}$ eingetragen. Daß unsere Kurve (4) eine Spitze[3]) bei $X = D$ hat, ist dadurch zu erklären, daß wir angenommen haben, daß alle Showerteilchen eine genaue Reichweite von D cm in Blei haben, und wir wissen in der Tat, daß die Showerteilchen nicht alle genau dieselbe Energie und infolgedessen genau dieselbe Reichweite aufweisen.

---

[1]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**, 430, 1932.

[2]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, l. c.

[3]) Nach Abschluß dieser Arbeit hat mir Herr Gilbert mitgeteilt, daß er in ähnlichen Experimenten, wie die von Herrn Rossi, tatsächlich eine Spitze bei $X = D$ gefunden hat. Dies zeigt, daß unsere Annahme, daß alle Showerteilchen dieselbe Reichweite D cm in Blei, und infolgedessen dieselbe Energie haben, ziemlich gut erfüllt ist. Für die Mitteilung dieses Resultats vor Veröffentlichung möchte ich Herrn Blackett und Gilbert herzlich danken.

Es sei nun A_b der effektive Querschnitt für die Erzeugung eines Showers an einem Bleikern durch einen sekundären Strahl. Diesen Querschnitt A_b können wir aus b_b berechnen, mittels der Beziehung

$$A_b \text{ mal Anzahl der Bleikerne/cm}^3 = b_b$$

und wir finden mit $b_b = 0{,}26\ \text{cm}^{-1}$

$$A_b = 7{,}8 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^2,$$

d. h. A_b ist von der Ordnung des wirklichen Querschnitts eines Bleikernes mit einem Radius von $1{,}58 \cdot 10^{-12}$ cm[1]). Dies ist schon ein merkwürdiges Resultat. Es zeigt, daß der Sekundärstrahl einfach den Bleikern zu treffen braucht, um einen Shower zu erzeugen.

Jetzt sind wir imstande, die Vernachlässigung der Streuung und Bremsung für die sekundären Teilchen zu rechtfertigen. Nach den Ver-

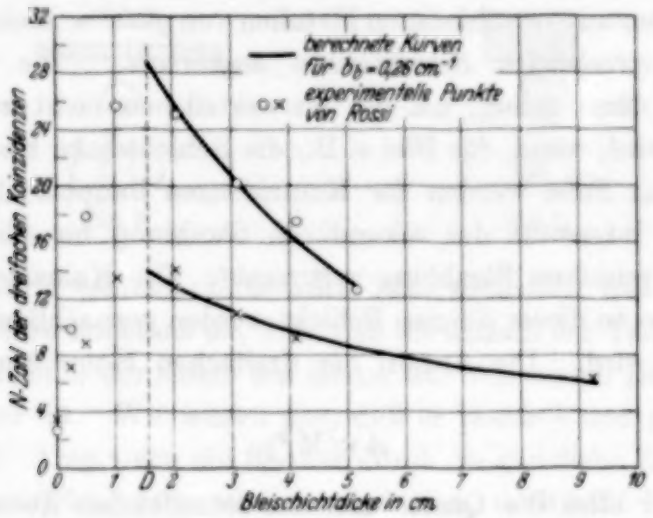

Fig. 5.

suchen scheint es wahr zu sein, daß die Elektronen mit der Energie 100 cm² nicht die Fähigkeit haben, Showers zu erzeugen. Deshalb sollte man vielleicht erwarten, daß die sekundären Teilchen eine erheblich größere Energie haben[2]). Heisenberg[3]) findet, daß die Reichweite eines Elektrons von etwa 1000 cm² durch Streuung und Bremsung etwa 11,5 cm in Blei ist, was viel mehr ist als die mittlere Reichweite unseres sekundären Teilchens,

[1]) Ich möchte hier Herrn Prof. Rossi herzlichst für die freundliche Mitteilung danken, daß dieser Wert mit dem von ihm abgeschätzten übereinstimmt.

[2]) Jeder richtige Shower enthält etwa zehn oder mehr Teilchen mit einer Energie von $\sim 100\, mc^2$. Deshalb soll $\sim 1000\, mc^2$ eine untere Grenze für die Energie des diesen Shower erzeugenden Sekundärteilchens sein.

[3]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**, 430, 1932.

bedingt durch die Erzeugung der Showers, und definiert formal als $1/b_1 \sim 4$ cm. Heisenberg[1]) hat auch den Querschnitt dafür berechnet, daß ein Elektron mit einer Energie $\sim 5 \cdot 10^9$ eV, durch einen einfachen Stoß mit einem Elektron oder Proton, dem gestoßenen Teilchen eine Energie größer als 10^8 eV erteilt. Er findet einen Querschnitt von $1{,}5 \cdot 10^{-30}$ cm^2, was eine Million mal kleiner ist als A_b, der Querschnitt für die Erzeugung eines Showers durch ein sekundäres Teilchen. Wenn also die sekundären Teilchen überhaupt Elektronen sind, dann ist die Vernachlässigung der Bremsung und Streuung gegen die Absorption bei der Erzeugung der Showers erlaubt. Wegen des exponentiellen Abfalls aller experimentellen Kurven scheint dies zuzutreffen, auch wenn die sekundären Teilchen keine Elektronen sind.

Rossi[2]) hat auch die folgenden Versuche gemacht. Er hat drei Geiger-Müllersche Zählrohre wie in Fig. 6 aufgestellt, und hat über dem obersten Zählrohr Platten aus verschiedenen Metallen von *gleicher Masse pro Quadratzentimeter entsprechenden Schichtdicken angebracht.* Die Schichtdicken waren weiter dünn genug, um die Showerteilchen nicht zu absorbieren, was erreicht wird, wenn, für Blei z. B., die Schichtdicke kleiner als $^1/_2$ cm ist. In diesem Falle werden die Koinzidenzen hauptsächlich durch die relativ große Intensität der sekundären Strahlung im Gleichgewicht in Luft mit der primären Strahlung verursacht. Die Koinzidenzen von primären Strahlen in dieser dünnen Schicht werden vernachlässigt, was unten gerechtfertigt wird. Die Anzahl der dreifachen Koinzidenzen soll dann proportional

$$A\, n/M\ ^3)$$

sein, wo A der effektive Querschnitt des betreffenden Kernes für die Erzeugung eines Showers durch einen sekundären Strahl ist, M die Masse des Kernes, und n die Anzahl der Teilchen in einem von diesem Kern ausgehenden Shower. Es sind also die Verhältnisse der Werte dieses Ausdrucks $A\, n/M$ für die verschiedenen Metalle, was in den Versuchen gemessen wird. Wir wissen weiter, daß die Dichte verschiedener Kerne ungefähr dieselbe ist, und infolgedessen sind die wirklichen Querschnitte der verschiedenen

---

[1]) W. Heisenberg, Naturwissensch. **20**, 365, 1932.

[2]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933.

[3]) In dieser Anordnung sind nur zwei Teilchen nötig, um eine dreifache Koinzidenz hervorzubringen. Also, wenn n sehr klein ist, soll die Anzahl der dreifachen Koinzidenzen proportional n^2 sein; dagegen, wenn n gegen unendlich geht, unabhängig von n. Ob wir in diesem Gebiet liegen, läß sich nicht ohne sehr genaue Kenntnis der Anzahl von Teilchen in einem Shower und der geometrischen Bedingungen entscheiden.

Kerne proportional $M^{2/3}$. Wir finden nun folgende Beziehung zwischen den Verhältnissen der $M^{2/3}$ für verschiedene Metalle und den gemessenen Verhältnissen:

	Al	Fe	Pb
Masse	27	56	207
$M^{2/3}$	9	14,6	34,9
Gemessene Koinzidenzen proportional .	1,18 $\pm$ 0,11	2,26 $\pm$ 0,16	4,5 $\pm$ 0,24
Diese stehen im Verhältnis	9	17,2	34,2

Eine mögliche Erklärung dieser Tatsachen ist vielleicht folgende. Wir haben gesehen, daß in dem Falle des Bleis der effektive Querschnitt für die Erzeugung eines Showers an einem Bleikern mit dem wirklichen Querschnitt des Kernes übereinstimmt. Wenn diese Beziehung auch für die

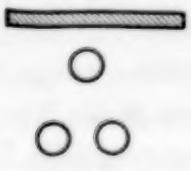

Fig. 6.

Fig. 7.

anderen Elemente besteht, dann sollte man schließen, daß n/M für alle Elemente ungefähr konstant ist, d. h. daß die Anzahl der Teilchen in einem Shower proportional der Masse des Kerns ist. Wir wissen jetzt noch nicht, was ein Shower ist. Wir wissen nur, daß er positive und negative Elektronen enthält. Aber wenn ein Shower durch die gänzliche Zertrümmerung eines Kerns entsteht, dann wäre zu erwarten, daß n/M für alle Kerne konstant ist. Natürlich ist dies alles hypothetisch, und drei Metalle reichen nicht aus, eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zwischen A und $M^{2/3}$ aufzustellen.

Wir kommen jetzt zur Absorption der primären Strahlung im Blei. Rossi[1]) hat diese folgendermaßen gemessen. Er stellte drei Zählrohre untereinander auf, zwischen denen Bleischichten von verschiedenen Dicken angeordnet waren (Fig. 2 der Arbeit von Rossi). Die größte Dicke der absorbierenden Schicht zwischen den Zählrohren betrug 101 cm Bleiäquivalent. Wichtig ist zu bemerken, daß die einfallende Strahlung bereits vor dem ersten Zählrohr durch 7 cm Blei vorfiltriert war. Auf Grund unserer Annahme soll die Anzahl der Koinzidenzen durch den Ausdruck

$$N = G e^{-a_b x} \qquad (6)$$

[1]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933.

gegeben sein, da die Absorption der primären Strahlung durch die Erzeugung von Showers vor sich geht, und nicht durch die gewöhnliche Streuung oder Bremsung. Natürlich reichen drei Punkte nicht aus, wirklich festzustellen, ob die gemessene Kurve von der Form (6) ist oder nicht. Aber wir können sagen, daß der Ausdruck (6) nicht im Widerspruch mit der Erfahrung steht und daß, wenn die experimentelle Kurve wirklich einen exponentiellen Abfall hat, dann der Absorptionskoeffizient a_b der primären Strahlung in Blei ungefähr gleich $0{,}006\,\mathrm{cm}^{-1}$ sein muß. Zum mindesten ist es schon festgestellt, daß 101 cm Blei ungefähr $^1/_3$ der primären Intensität durchläßt. Damit ist unsere Annahme in Gleichung (3), daß $b_b \gg a_b$, und daß $a_b X \ll 1$ für $X < 10$ cm ist, gerechtfertigt, was man auch direkt einsehen kann, denn der durch die Koinzidenzen gegebene absorbierte Bruchteil der Strahlung zwischen 10 und 25 cm Blei beträgt nur 0,08. Der anomale Abfall der Kurve [Fig. 3 der Arbeit von Rossi[1])] ist dadurch zu erklären, daß die primäre Strahlung durch 7 cm Blei vorfiltriert war. Infolgedessen werden die Koinzidenzen in Abwesenheit einer absorbierenden Schicht zwischen den Zählrohren erzeugt nicht nur durch die primäre Strahlung, sondern auch durch die große Menge von Showers, die in der vorfiltrierenden Bleischicht erzeugt werden (Fig. 7). Diese Koinzidenzen werden aber durch das Einschieben einer Bleischicht zwischen die Zählrohre ausgeschaltet, da die Showerteilchen innerhalb der ersten 2 cm Blei vollkommen absorbiert werden, was auch in der Form der Kurve zum Ausdruck kommt.

Durch die schönen Experimente von Regener[2]) ist die Absorption der Höhenstrahlung bis zu einer Höhe von 28 km in Luft und bis zu einer Tiefe von 230 m in Wasser gemessen worden. Regener[2])[3]) zerlegt seine gemessene Kurve in eine Summe von exponentiellen Kurven mit Berücksichtigung der Streustrahlung und findet, daß fünf solche Kurven mit ziemlich verschiedenen Koeffizienten genügen, die gemessene Kurve wiederzugeben. In der bisherigen Theorie, in der die Absorption einer Korpuskularstrahlung durch Bremsung und Streuung geschieht, hat ein Teilchen mit bestimmter Energie eine bestimmte Reichweite. D. h. daß, um die Absorption der Höhenstrahlung in Luft wiederzugeben, man annehmen muß, daß die primäre Strahlung aus Teilchen von in einem weiten Bereich kontinuierlich verteilter Energie besteht. Dagegen geht die Absorption

[1]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933.
[2]) E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933.
[3]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **30**, 561, 1929; E. Lenz, ZS. f. Phys. **83**, 194, 1933.

der Wellenstrahlung exponentiell vor sich, und Regener schließt daraus, daß die Höhenstrahlung eine Wellenstrahlung mit fünf diskreten Energiewerten ist. Aber auf Grund der hier vorgeschlagenen Theorie, in welcher die Absorption der Höhenstrahlung hauptsächlich durch die Showers und nicht durch die gewöhnliche Bremsung und Streuung geschieht, muß der Abfall für eine bestimmte ursprüngliche Energie auch exponentiell sein. Außerdem muß man natürlich die allseitige Inzidenz und die sekundäre Strahlung berücksichtigen. Also läßt sich auf Grund der vorliegenden Theorie die Regenersche Zerlegung der Absorptionskurve in fünf exponentiellen Kurven mit dem Vorhandensein einer korpuskularen Primärstrahlung gut vereinbaren.

Jetzt sind wir imstande, die anfänglichen Annahmen zu diskutieren. Es ist nach den Versuchen (Fig. 2 der Arbeit von Rossi) klar, daß eine dreifache Koinzidenz nur stattfinden kann, wenn der Ausschlag im ersten Zählrohr durch die Primärstrahlung hervorgerufen wird, da weder die sekundäre Strahlung noch die Showerteilchen 101 cm Blei durchsetzen können. Aus dieser Theorie können wir dagegen auf Grund der Versuche nicht schließen, daß das Sekundärteilchen in seinem Durchgang durch das Zählrohr einen Ausschlag geben muß. Wenn das sekundäre Teilchen nicht von einem Zählrohr entdeckt werden kann, muß man einfach A in dem Ausdruck (4) gleich Null setzen. Die Showerteilchen sollen natürlich ionisieren. Sie sind ja direkt in einer Wilsonkammer beobachtet worden.

Nach den Versuchen von Rossi[1]) ist es klar, daß jedenfalls die sekundäre Strahlung die Showers erzeugt, und wir haben gesehen, daß, wenn dies der Fall ist, die Absorption dieser sekundären Strahlung durch Bremsung und Streuung ganz zu vernachlässigen ist gegen die Absorption durch die Erzeugung der Showers. Dagegen würde es die Schlüsse nicht wesentlich ändern, wenn die primäre Strahlung nicht durch die Erzeugung der Showers absorbiert würde, und ein sekundäres Teilchen in so einem Prozeß erzeugt würde. Wesentlich daran ist nur, daß das sekundäre Teilchen in einem Prozeß entstehen soll, welcher nicht etwa die gewöhnliche Ionisation ist. Wir haben angenommen, daß das primäre Teilchen einen Shower erzeugt, und dadurch auch ein sekundäres Teilchen, um die Theorie qualitativ mit den Beobachtungen von Blackett und Occhialini[2]) in Einklang zu bringen. Diese Forscher haben gefunden, daß, wenn sie einen Shower in einer Wilsonkammer beobachten, die Wahrscheinlichkeit groß

[1]) B. Rossi, l. c.; Helv. Phys. Acta.
[2]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, l. c.

ist, daß auch ein anderer Shower in der Kammer beobachtbar ist. Das Vorhandensein von mehr als einem Shower in ihren Photographien scheint öfter als durch Zufall erklärlich aufzutreten, und sie schließen daraus, daß die Showers irgendwie miteinander verknüpft sind. Wir haben angenommen, daß nur ein Teilchen in einem primären Shower das Vermögen haben soll, noch einen Shower zu erzeugen. Es könnten natürlich mehrere solche sekundäre Teilchen in einem primären Shower entstehen. Das würde aber die Schlüsse gar nicht ändern, und es wäre in Gleichung (1) die linke Seite mit der Anzahl der sekundären Teilchen, die in einem Shower entstehen, zu multiplizieren. Die Gleichungen (3) und (4) bleiben unverändert. Das hat nur zur Folge, daß die Gleichgewichtsintensität der sekundären Strahlung bei einer vorgegebenen primären Intensität eine andere ist. Sowohl die nach den Versuchen berechneten Werte a_b, b_b, für die Absorptionskoeffizienten der primären bzw. sekundären Strahlung, als auch der Querschnitt für die Erzeugung eines Showers an einem Bleikern bleiben erhalten.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht verfehlen, Herrn Prof. Pauli herzlichst für das freundliche Interesse zu danken, welches er mir stets entgegengebracht hat, sowie für wertvolle Diskussionen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Zürich, Physikal. Institut d. Eidgen. Techn. Hochschule, Juli 1933.

Die magnetischen Kernmomente der Rubidium-Isotopen.

Von **D. A. Jackson** in Oxford.

(Eingegangen am 12. Juli 1933.)

In einer früheren Arbeit[1]) über die Struktur der Linien im Bogenspektrum des Rubidiums fand ich aus Intensitätsmessungen, daß der wahrscheinliche Wert für den Kernspin des Rb 85 3/2 beträgt, während auch 5/2 möglich war; für Rb 87 war der wahrscheinlichste Wert 5/2, während auch 3/2 und 7/2 möglich waren. Inzwischen hat H. Kopfermann[2]) durch Ausmessen der Intervallverhältnisse in den Feinstrukturen der Linien des Bogenspektrums festgestellt, daß der Kernspin des Rb 85 5/2 und der des Rb 87 3/2 beträgt. Diese Werte erhielt er aus Reihen sehr sorgfältiger Messungen und sie können als gesichert angesehen werden.

Setzt man nun diese Werte für die Spine der Isotopen an, so wird das Verhältnis der magnetischen Kernmomente nach meinen Messungen

$$\frac{\mu\,87}{\mu\,85} = 0{,}23 \cdot \frac{12/5}{8/3} = 2{,}0.$$

Die Isotopenverschiebung, die damals zu $0{,}02\,\mathrm{cm}^{-1}$ berechnet war, wird nun Null. Denn im $5\,S_{1/2}$-Niveau liegt der Schwerpunkt der beiden Feinstrukturniveaus des Rb 85 bei

$$\frac{0{,}09 \cdot 1 + 0{,}19 \cdot 1{,}4}{2{,}4} = 0{,}148\,\mathrm{cm}^{-1},$$

während der entsprechende Wert für Rb 87

$$\frac{0{,}00 \cdot 1 + 0{,}23 \cdot 1{,}67}{2{,}67} = 0{,}144\,\mathrm{cm}^{-1}$$

beträgt. Der kleine Unterschied von $0{,}004\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist gänzlich bedeutungslos, da die Lagenmessungen für die Komponenten nur höchstens auf $^1/_{200}\,\mathrm{cm}^{-1}$ genau sind.

Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Kopfermann vollständig überein.

---

[1]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 680, 1933.
[2]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **83**, 417, 1933.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 29.)

Über die magnetische Ablenkung von isotopen Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des „Deutons“ [1]).

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **I. Estermann** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. August 1933.)

In zwei vorhergehenden Mitteilungen[2]) wurde über Versuche berichtet, in denen Strahlen aus molekularem Wasserstoff im Stern-Gerlach-Experiment abgelenkt wurden. Aus diesen Versuchen konnte unter gewissen Voraussetzungen das magnetische Moment des Protons bestimmt werden; es ergab sich zu etwa 2,5 Kernmagnetonen.

Im folgenden wollen wir kurz über analoge Versuche berichten, die wir mit isotopem Wasserstoff ausgeführt haben. Herr G. N. Lewis war so freundlich, uns etwa 0,1 g Wasser zur Verfügung zu stellen, das nach seinen Angaben etwa 82% des schweren Isotops H^2 enthielt. Wegen der geringen Wassermenge und wegen der kurzen Zeit, die uns aus äußeren Gründen für diese Versuche zur Verfügung stand, haben wir darauf verzichtet, reinen isotopen Wasserstoff herzustellen, wir haben uns vielmehr damit begnügt, das Wasser mit Natrium zu zersetzen und den dabei gebildeten Wasserstoff ohne weitere Vorbehandlung zu verwenden. Nimmt man an, daß in dem so erzeugten Wasserstoff die möglichen Kombinationen $H^1\,H^1$, $H^1\,H^2$ und $H^2\,H^2$ entsprechend dem Gleichgewichtsverhältnis enthalten sind, so sollte dieser Wasserstoff aus 67% $H^2\,H^2$, 30% $H^2\,H^1$ und 3% $H^1\,H^1$ bestehen. Es wäre jedoch möglich, daß das Gas noch eine geringe zusätzliche Menge von gewöhnlichem $H^1\,H^1$ enthielt, der aus dem zur Zersetzung verwandten Natrium oder der Wasserhaut des Glases stammt. Trotz dieser Unsicherheit ergaben die Versuche einwandfrei das interessante Resultat, daß das magnetische Kernmoment des Wasser-

---

[1]) Von G. N. Lewis vorgeschlagener Name für den Kern des Wasserstoff-Isotops 2.

[2]) U. z. M. Nr. 24, R. Frisch u. O. Stern, ZS. f. Phys. **85**, 4, 1933. U. z. M. Nr. 27, I. Estermann u. O. Stern, ebenda **85**, 17, 1933.

stoffisotops H^2 trotz des doppelten Kernspins[1]) nicht größer, wahrscheinlich sogar wesentlich kleiner ist als das des Protons.

Wir haben zunächst bei Zimmertemperatur und einer Halbwertsbreite des Strahles von 0,103 mm die Schwächung im Magnetfeld gemessen. Es ergab sich eine Schwächung von 8%. Kontrollversuche mit elektrolytischem Wasserstoff, sowie mit gewöhnlichem Wasserstoff, der in der gleichen Weise wie der isotope durch Zersetzung von gewöhnlichem Wasser mit Natrium erhalten war, ergaben in Übereinstimmung mit unseren früheren Resultaten eine Schwächung von $15^1/_2$%. Sodann wurde der Ofenspalt mit flüssiger Luft gekühlt. Bei derselben Spaltbreite von 0,103 mm ergab der isotope Wasserstoff eine Schwächung von $33^1/_2$% gegenüber einer Schwächung von 41% bei gewöhnlichem Wasserstoff. Dann machten wir den Strahl schmaler. Bei einer Halbwertsbreite von 0,045 mm ergab der isotope Wasserstoff eine Schwächung von 63%, während der elektrolytische Wasserstoff eine Schwächung von 53% ergab.

Aus der Tatsache, daß bei schmalem Strahl die Schwächung unseres isotopen Wasserstoffs stärker ist als die des gewöhnlichen, folgt, daß der Bruchteil der magnetischen Moleküle in unserem isotopen Wasserstoff größer war als in gewöhnlichem Wasserstoff, was möglicherweise auf die Komponente $H^2\,H^1$ zurückzuführen ist. Aus der Tatsache, daß bei breitem Strahl die Schwächung unseres isotopen Wasserstoffs (besonders deutlich bei Zimmertemperatur) geringer ist als die des gewöhnlichen Wasserstoffs, folgt, daß das magnetische Moment der Moleküle unseres isotopen Wasserstoffs im Mittel kleiner ist als das der Moleküle des gewöhnlichen Wasserstoffs. Wir konnten dieses Resultat durch Messung der abgelenkten Moleküle direkt bestätigen (Fig. 1).

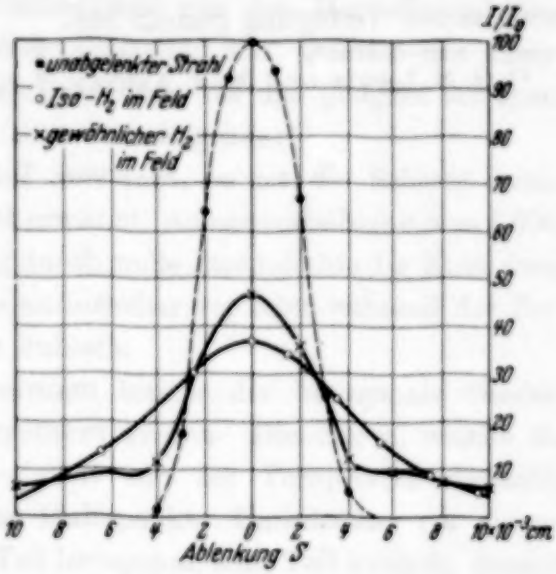

Fig. 1.

Die einwandfreie Deutung dieser Versuchsresultate ist infolge des Vorhandenseins der verschiedenen Komponenten und unserer mangel-

[1]) G. N. Lewis u. M. F. Ashley, Phys. Rev. **43**, 837, 1933.

haften Kenntnis ihrer Mengenverhältnisse sehr kompliziert und nicht eindeutig durchführbar. Wir möchten diese Diskussion daher verschieben, bis wir die in Aussicht genommenen Versuche mit den reinen Komponenten durchgeführt haben, was leider infolge äußerer Umstände noch einige Zeit dauern wird. Wir glaubten aber, über diese ganz vorläufigen Versuche schon jetzt kurz berichten zu sollen, weil man immerhin aus ihnen schließen kann, daß das Deuton, trotzdem es das doppelte mechanische Moment hat wie das Proton[1]), kein größeres, sondern wahrscheinlich sogar ein wesentlich kleineres magnetisches Moment hat wie das Proton. Daß wir für das Verhältnis des magnetischen zum mechanischen Kernmoment beim Deuton einen viel kleineren Wert finden als beim Proton, stimmt gut dazu, daß auch die mit Hilfe der Theorie der Hyperfeinstruktur für die Momente schwererer Kerne berechneten Verhältniszahlen im allgemeinen viel kleiner sind, als wir für das Proton gefunden haben.

Wir möchten diese Mitteilung nicht schließen, ohne Herrn G. N. Lewis aufs herzlichste dafür zu danken, daß er uns auf unsere Bitte hin umgehend den letzten Rest seiner Bestände an isotopem Wasser für diese Versuche zur Verfügung gestellt hat.

[1]) G. N. Lewis und M. F. Ashley, l. c.

Über die Struktur und den Gasgehalt von Nickelschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind.

Vorläufige Mitteilung.

Von **Wilhelm Büssem** und **Friedrich Gross** in Berlin.

(Eingegangen am 8. September 1933.)

Nickelschichten durch kathodische Zerstäubung in H_2 oder Ne + He hergestellt, sind hexagonal I oder kubisch (*A*); in N_2 tetragonal, hexagonal II oder kubisch (*B*). Einfluß von Temperatur und Wasserstoffresten. Die Phasen (*A*) können ineinander übergeführt werden, ebenso die Phasen (*B*). Die Schichten (*A*) enthalten Wasserstoff, die Schichten (*B*) Stickstoff und Wasserstoff. Die Menge des gelösten Gases im Verhältnis zur Nickelmenge wird bestimmt.

Über die Struktur von Nickelschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind, finden sich in der Literatur entgegenstehende Angaben. Infolgedessen erschien es uns wünschenswert, die Struktur von solchen Nickelschichten in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen erneut zu prüfen und weiter Quantität und Qualität des absorbierten Gases zu untersuchen. Die Ergebnisse, die uns geeignet scheinen, manchen Widerspruch zu klären, sind kurz folgende:

1. Wird Nickel in Wasserstoff zerstäubt, so ist die Schicht hexagonal (I), wenn sie sich nicht zu stark erwärmt. Achsenverhältnis $c/a = 1{,}603$.

2. Bei genügender Erwärmung durch große Stromdichte der Entladung oder durch Heizung der Unterlage unmittelbar vor oder während der Zerstäubung wurde der Niederschlag kubisch.

3. Durch nachträgliches Erwärmen konnte der hexagonale Niederschlag in die kubische Form übergeführt werden. Die Kurve, welche die abgegebene Gasmenge in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, hat zwischen 400 und 450° C einen Haltepunkt. Unmittelbar vor diesem Haltepunkt war die Schicht zum Teil hexagonal, zum Teil kubisch, danach ganz kubisch.

4. Wird Nickel in einem Gemisch von Neon und Helium zerstäubt, so genügen die Mengen Wasserstoff, die in der Hauptsache von dem elektrolytischen Nickel der Kathode und der Wasserhaut der Gefäßwände herrühren, zur Ausbildung der hexagonalen Phase. Verwendet man aber ein Nickel, das im Vakuum umgeschmolzen war, und beseitigt man vor der Zerstäubung weitgehend die Wasserhaut der Gefäßwände und der Unterlage, so wird der Niederschlag kubisch.

5. Das Verhältnis Zahl der Metallatome zur Zahl der gelösten Gasatome war für die hexagonalen in Wasserstoff zerstäubten Schichten 1:1 bis 2:1, für die kubischen 2:1 bis 8:1.

6. Auch die in Neon—Helium hergestellten kubischen Schichten enthielten noch beträchtliche Mengen Gas.

7. Durch Verbrennung konnte gezeigt werden, daß das gelöste Gas Wasserstoff ist.

8. Wird Nickel in Stickstoff zerstäubt, so besteht die Schicht aus mehreren Phasen, deren Auftreten von dem mehr oder weniger großen Reinheitsgrade des Stickstoffs, sowie von den Temperaturverhältnissen abhängt.

9. Bei Ausschluß größerer Mengen Wasserstoff entsteht im wesentlichen eine raumzentrierte tetragonale Phase (Achsenverhältnis $c/a = 1{,}295$). Daneben kommt eine hexagonale Phase II vor (Achsenverhältnis 1,593), sowie unter gewissen Bedingungen Nickeloxyd.

10. Wird Nickel in weniger reinem Stickstoff zerstäubt, so entsteht im wesentlichen die hexagonale Phase II, daneben kubisches Nickel und Nickeloxyd.

11. Die tetragonale Phase kann man durch Erhitzen über 200° C in die hexagonale Phase II und weiter in gewöhnliches kubisches Nickel überführen.

12. Durch geeignetes Erwärmen der Unterlage während der Zerstäubung (große Stromdichte der Entladung oder Heizung der Unterlage) kann man die Ausbildung der tetragonalen Phase verhindern. Man erhält dann die hexagonale oder die kubische Phase bzw. eine Mischung beider.

13. Die Bestimmung des Gasgehaltes der in Stickstoff hergestellten Nickelschichten ergab für das Verhältnis Zahl der Metallatome zu Zahl der gelösten Gasatome im allgemeinen den Wert 1:1.

14. Das Gas erwies sich immer als ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff.

15. Wegen des Vorkommens dieser beiden Gase und wegen des gleichzeitigen Auftretens mehrerer Strukturen in einer Schicht kann die Zusammensetzung der Nickel-Stickstoffphasen noch nicht eindeutig angegeben werden.

16. Die hexagonalen und tetragonalen Nickelschichten zeigten des öfteren Textur.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Berlin, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung. Seminar für Physik der Landwirtschaftlichen Hochschule.

Das Rotationsschwingungsspektrum des Methans.

Von **H. Vedder** und **R. Mecke** in Heidelberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1933.)

Photographiert wird im Gebiete $\lambda\lambda$ 10000 bis 7000 Å das Absorptionsspektrum des Methans mit Schichtdicken bis zu 20 m und mit Drucken bis 5 Atm. Zur Ausmessung gelangen 7 Banden bei $\lambda\lambda$ 9880, 9700, 8900, 8600, 8400, 7800, 7250. Zwar gelingt es nicht, die komplizierte Rotationsstruktur der Banden zu analysieren, doch kann eine Zuordnung der 23 bisher in Absorption gefundenen Banden und der drei Ramanfrequenzen zu den vier Normalschwingungen des Moleküls gegeben werden. Diese sind $\nu\,(a) = 3015 - 15\,v$; $\nu\,(s) = 2945 - 50\,(v_s + v_a)$; $\delta\,(a) = 1320 - 15\,(v_a + v_s)$; $\delta\,(s) = 1530 - 10\,(v_a + v_s)$. Eine Schwingungsberechnung zeigt, daß die Voraussetzungen des Valenzkraftsystems hier weitgehend erfüllt sind, indem sich die CH-Kräfte zu den Winkel- und den HH-Kräften verhalten wie 5,5 : 1 : 0,12.

1. Das Rotationsschwingungsspektrum des Methans. Von den einfachen Molekülen der Reihe XH, XH_2, XH_3, XH_4 ist das Methanmolekül als Modell des Kugelkreisels von besonderer Bedeutung. Die ersten Spektren sind von Cooley[1]) gefunden worden. In weiteren Arbeiten von Ellis[2]) und in neuerer Zeit von Moorhead[3]) und Norris und Unger[4]) wird die Reihe der Spektren vervollständigt, soweit sie mit der thermischen Meßapparatur aufgenommen werden können.

Diese Arbeit bringt Spektren, die mittels ultrarotempfindlicher photographischer Platten an einem großen 6,4- bzw. 3 m-Gitter in der Gegend von 0,7 bis 1 μ aufgenommen worden sind. Die neuaufgefundenen Banden liegen bei $\lambda\lambda$ 7250, 7800, 8400, 8600, 8900, 9700 und 9880 Å. Von diesen ist die Bande bei λ 8900 Å von uns noch im physikalischen Institut zu Bonn[5]) mit einem 6,4 m-Gitter wohl gleichzeitig mit Dennison und Ingram[6]) photographiert worden. Erstere haben gute Messungen dieser einzigen bisher gefundenen Bande veröffentlicht, deshalb konnten wir die Veröffentlichung der damaligen Messungen zurückstellen, bis neue Aufnahmen mit einer leistungsfähigeren Apparatur noch weitere Banden geliefert hatten. Diese konnten jetzt mit dem im Laboratorium Dr. Hochheim, Oppau, aufgestellten 3 m-Gitter (Dispersion 5,8 Å/mm) aufgenommen

[1]) J. P. Cooley, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1925.
[2]) J. W. Ellis, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 202, 1927.
[3]) J. G. Moorhead, Phys. Rev. **39**, 83, 1932.
[4]) W. V. Norris u. H. J. Unger, Phys. Rev. **43**, 467, 1933.
[5]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 185, 1930.
[6]) D. M. Dennison u. S. B. Ingram, Phys. Rev. **36**, 1451, 1930.

werden. In einer kurzen Arbeit von Mecke[1]) werden alle diese Banden außer denen bei λ 9700 und λ 9880 Å, für die ein Vergleich nicht in Frage kommt, im Hinblick auf das Spektrum des Jupiter besprochen.

2. *Experimentelles.* Während in Bonn die Absorptionsstrecke nur 6 m lang war und außerdem der Gasdruck nicht über Atmosphärendruck erhöht werden konnte, besteht die Anlage in Oppau aus fünf Eisenrohren, die zusammengeschraubt eine Länge von 20,3 m ergeben. Zu beiden Seiten werden die Rohre mit 20 mm dicken Glasplatten und Gummidichtung verschlossen. Die Apparatur ist vakuumdicht und bis zu einem Druck von 10 Atm. geprüft, so daß die absorbierende Gasschicht mit Leichtigkeit durch Druckerhöhung auf den mehrfachen Betrag gebracht werden kann. Es wurde gefunden, daß die Druckerhöhung keine wesentliche Verbreiterung der Linien bedingt, wie das unter anderen auch von Dennison und Ingram behauptet wird. Zwar erscheinen eine ganze Reihe von Linien verbreitert und nicht ganz scharf. Doch ist dafür sicherlich die teilweise stattfindende Überlagerung der Linien verantwortlich zu machen, denn auf den Aufnahmen sind auch ganz scharfe Linien zu sehen. Zur Beurteilung der Reproduktionen auf Fig. 1 in dieser Hinsicht muß gesagt werden, daß die Aufnahmen der schwachen Banden bei $\lambda\lambda$ 7250, 8600, 9700 und 9880 Å zwecks Kontraststeigerung umkopiert sind. Das bedingt infolge Hervortretens des Kornes immer eine Verbreiterung der Linien, wie ganz deutlich der Vergleich mit der Aufnahme der λ 8900 Å-Bande zeigt, die nicht umkopiert wurde. Die Äquivalentschichtdicke des Gases betrug im Maximum 85 m. Zur Verwendung kam recht reines Methan, das direkt einer Bombe entnommen werden konnte. Die Analyse[2]) zeigte 91,65% CH_4, 4,35% N_2, 2,85% H_2, 1,05% CO_2, 0,10% CO und Spuren von O_2, als Beimengungen also nur solche Gase, die ganz sicher keine störende Absorption liefern können. Andere Kohlenwasserstoffe als CH_4, die eventuell stören könnten, ließen sich nicht nachweisen ($< 0{,}1\%$). Die gefundenen Absorptionen können also ausschließlich nur dem Methan zugeschrieben werden. Als Aufnahmematerial wurden bei den Bonner Aufnahmen Agfa Normal-Platten verwendet, die in der üblichen Weise mit Neocyanin sensibilisiert wurden. Bei den Aufnahmen in Oppau wurden die uns von der Agfa freundlicherweise zur Verfügung gestellten Ultrarotplatten „λ 855" und für die Aufnahmen der Banden λ 9700 und λ 9880 Å Agfa Ultrarotplatten „λ 960" verwendet, die sich recht gut bewährten. So betrug bei der „λ 855"-Platte die Belichtungszeit bei einer Spaltbreite von 0,03 mm etwa 1 bis 5 Stunden,

[1]) R. Mecke, ZS. f. Astrophys. **6**, 144, 1933.

[2]) Für die Analyse haben wir Herrn Dr. Hieke zu danken.

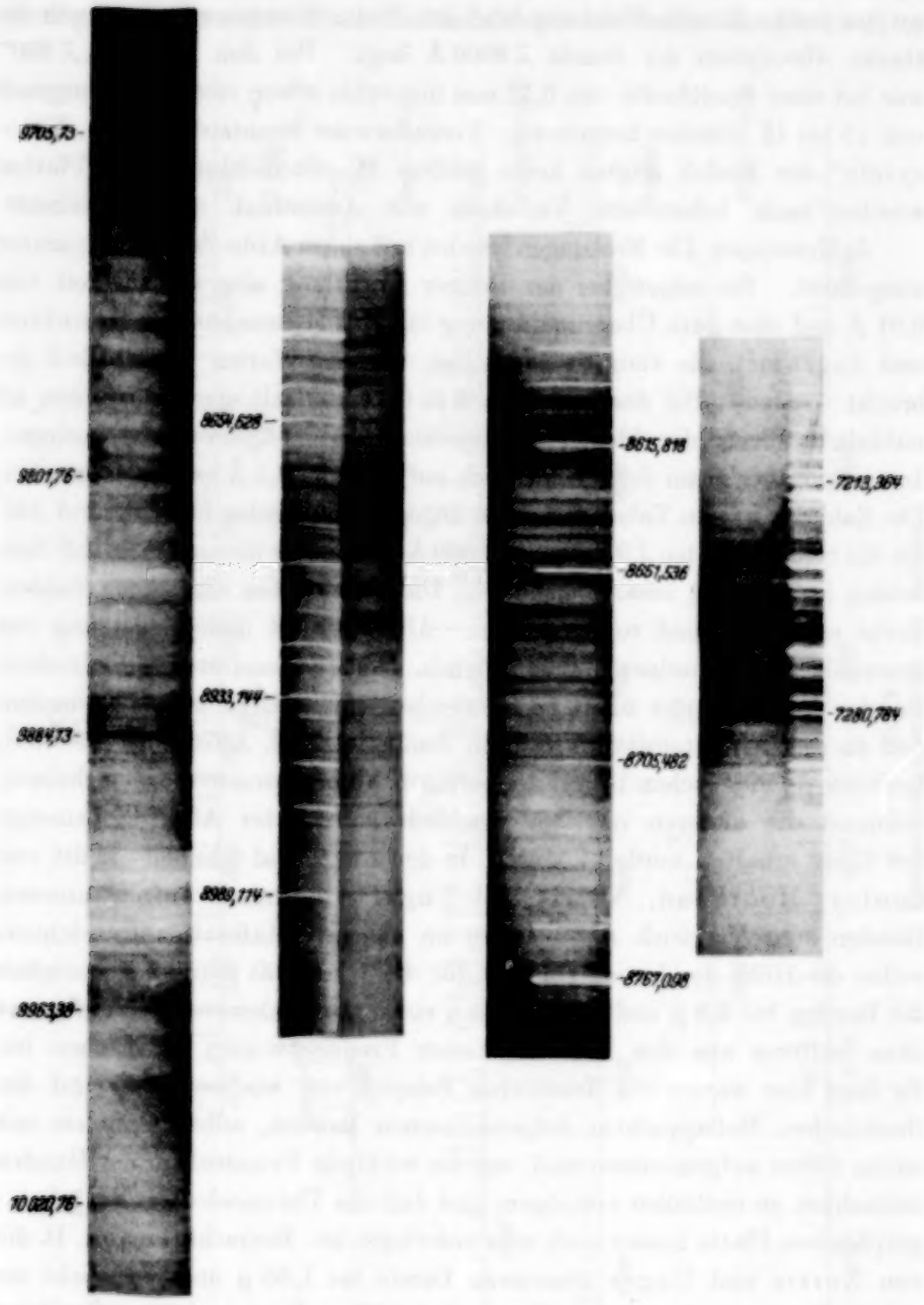

Fig. 1.
Methan. Absorptionsbanden $\lambda\lambda$ 10000—7200 Å.

je nach der Ausdehnung des Spektrums in das Gebiet oberhalb λ 8900 Å, wo der starke Empfindlichkeitsabfall der Platte einsetzt, wo aber auch die starke Absorption der Bande λ 8900 Å liegt. Bei den Platten „λ 960" war bei einer Spaltbreite von 0,12 mm immerhin schon eine Belichtungszeit von 10 bis 12 Stunden notwendig. Versuchsweise benutzte Platten „Xenocyanin" der Kodak zeigten keine größere Empfindlichkeit. Alle Platten wurden nach bekanntem Verfahren mit Ammoniak übersensibilisiert.

3. *Messungen.* Die Messungen wurden mit einem Abbe-Zeiss-Komparator ausgeführt. Sie zeigen bei der Bonner Aufnahme eine Genauigkeit von 0,01 Å und eine gute Übereinstimmung mit den Messungen von Dennison und Ingram[1]), die zum Vergleich mit unseren Werten in Tabelle 5 gebracht werden. Bei den mit dem 3 m-Gitter erhaltenen Aufnahmen ist natürlich wegen der kleineren Dispersion die Meßgenauigkeit geringer. Immerhin aber kann der Fehler noch auf 0,05 bis 0,1 Å geschätzt werden. Die Zahl der in den Tabellen 1 bis 6 angegebenen Linien beträgt rund 540. Da die beiden Banden λ 9700 und λ 9880 Å ineinander übergreifen, sind diese beiden in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Intensitäten sind durch Zahlenwerte angegeben und roh geschätzt. Allerdings ist diese Schätzung nur innerhalb einer einzelnen Bande möglich, da die Intensitäten der einzelnen Banden untereinander nicht zu vergleichen sind. Doch ist zu bemerken, daß die größten Intensitäten wohl die Banden λ 8900, λ 9700 und λ 9880 Å, besitzen, da diese schon bei relativ geringen Absorptionsstrecken erscheinen, während die anderen nur bei erheblich gesteigerter Absorptionsmenge des Gases erhalten werden können. In den Fig. 2 und 3 haben wir die von Cooley, Moorhead, Norris und Unger[2]) thermisch aufgenommenen Banden zum Vergleich mit unseren im gleichen Maßstab aufgezeichnet, wobei die Höhe der Linien ein Maß für die Intensität sein soll. Lediglich die Banden bei 3,3 μ und 1,66 μ haben einen etwas kleineren Maßstab, was ohne weiteres aus den angeschriebenen Frequenzwerten zu ersehen ist. Es liegt hier wieder ein drastisches Beispiel vor, wie wenig die mit der thermischen Meßapparatur aufgenommenen Banden, selbst wenn sie mit einem Gitter aufgenommen sind, uns die wirkliche Feinstruktur der Banden tatsächlich zu enthüllen vermögen, und daß das Thermoelement der photographischen Platte immer noch weit unterlegen ist. Betrachtet man z. B. die von Norris und Unger gemessene Bande bei 1,33 μ und vergleicht sie mit der von uns gemessenen Bande bei 0,97 μ, die bei gleicher Struktur das übernächste Glied der Reihe darstellt, so ersieht man ohne weiteres

[1]) D. M. Dennison u. S. B. Ingram, l. c.
[2]) J. P. Cooley, J. G. Moorhead, W. V. Nooris u. H. J. Unger, l. c.

diese Überlegenheit unserer Methode, bei der besonders das Auflösungsvermögen gesteigert ist. Die Aufnahmen zeigen aber auch, daß die Struktur

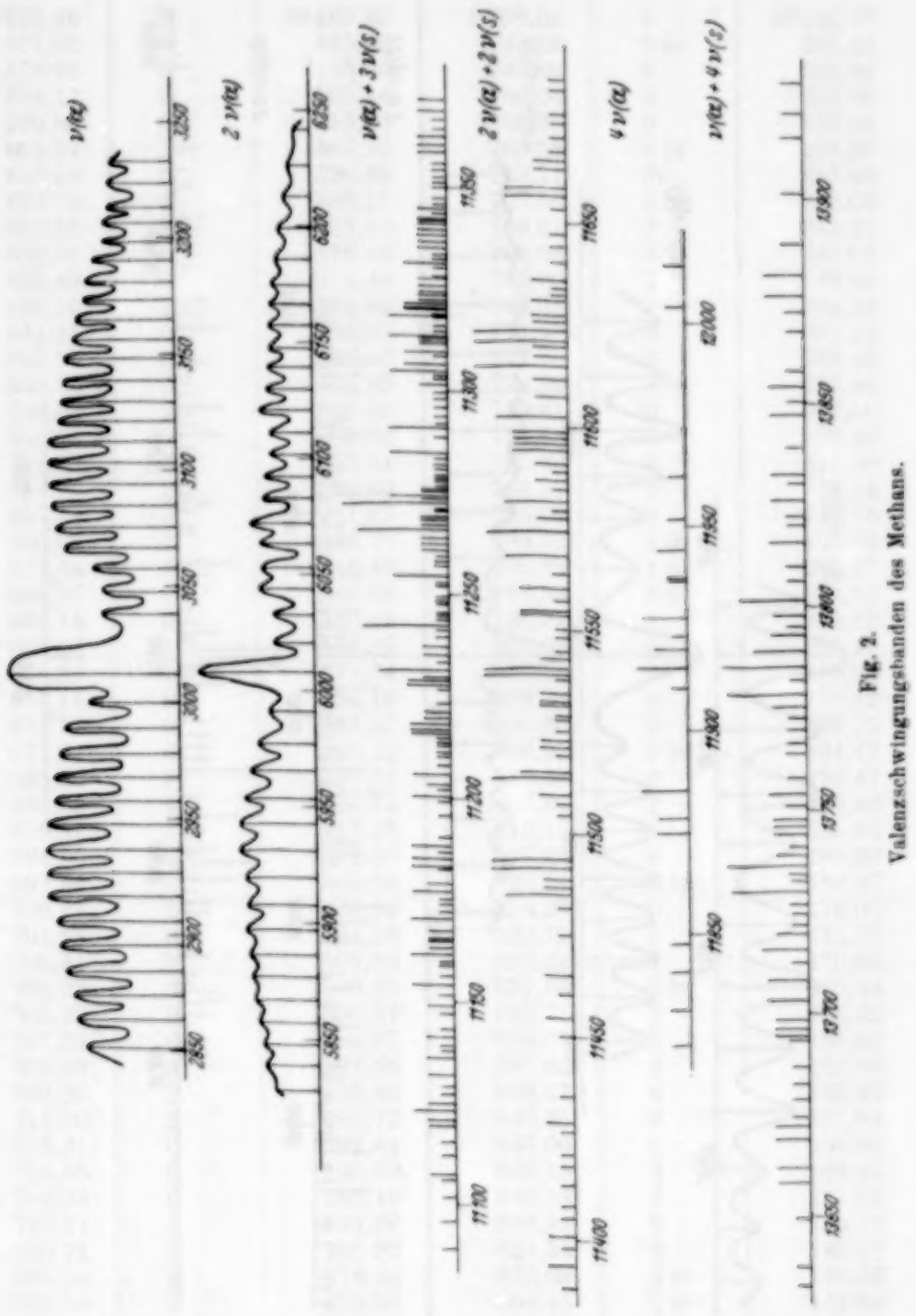

Fig. 2.
Valenzschwingungsbanden des Methans.

dieser Oberschwingungen keineswegs so einfach ist, wie man auf Grund der thermisch aufgenommenen Banden anzunehmen gewohnt war. Darum

muß von vornherein gesagt werden, daß uns eine Einordnung der Banden trotz der mannigfachen Versuche leider vorläufig nicht gelungen ist. Wohl

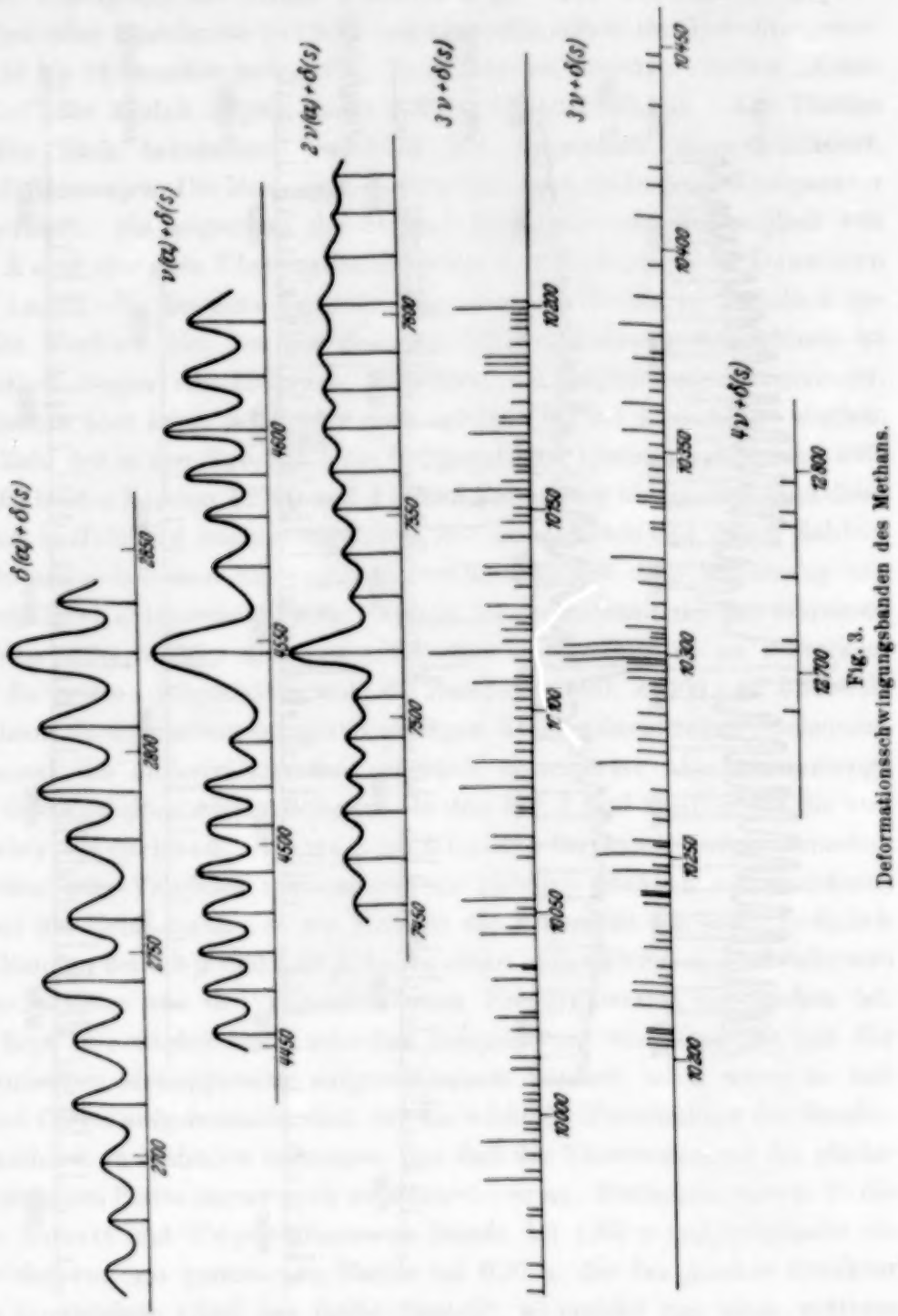

Fig. 3.
Deformationsschwingungsbanden des Methans.

wäre es auch hier möglich — analog dem Verfahren bei den thermisch aufgenommenen Banden — Serien mit dem Abstand 10 bzw. 15 cm^{-1} auf-

Tabelle 1[1]). Methan. Bande λ 9700.

λ	Int.	ν	λ	Int.	ν
9555,46	0	10462,35	9738,04	0	10266,19
571,03	0	445,33	742,59	3 *br*	261,40
579,98	0	435,59	745,00	0	258,86
594,17	0	420,14	750,04	2	253,56
599,88	0	415,85	750,99	0	252,56
605,37	1 *br*	407,99	753,18	4 *br*	250,26
616,58	0	396,06	755,71	0	247,60
623,75	1	388,11	757,16	3 *br*	246,08
630,23	2 *br*	381,12	759,81	0	243,29
632,51	0	378,66	761,98	1	241,02
636,43	0	374,44	762,90	1	240,05
638,10	1 *br*	372,65	764,73	1	238,13
641,15	0	369,36	771,38	0	231,16
642,95	0	367,43	773,35	0	229,10
645,35	0	364,85	774,93	1 *br*	227,46
648,36	2	361,62	779,61	0	222,56
650,03	0	359,82	781,68	0	220,40
652,37	0	357,31	783,49	2	218,50
654,50	2	355,03	785,37	2	216,54
657,63	0	351,67	789,00	2	212,75
660,32	0	348,79	794,55	1 *ü*	206,96
663,44	0	345,45	795,22	1 *ü*	206,27
666,07	0	342,63	796,86	1 *ü*	204,56
668,14	0	340,42	798,24	1	203,12
669,57	1	338,89	800,13	0	201,15
670,64	1	337,34	801,76	4	199,26
672,18	0	336,10	803,33	0	197,82
675,72	0	332,32	804,80	0	196,29
677,21	0	330,73	806,55	0 *br*	194,47
683,96	3	323,52	810,40	0	190,47
686,85	1	320,44	813,36	2	187,40
689,87	1 *br*	317,23	815,15	2	185,54
694,50	0	312,30	817,25	2	183,36
697,65	0	308,95	820,23	0 *br*	180,27
700,24	2	306,20	824,28	0	176,07
701,43	0	304,94	827,72	1	172,51
702,41	0	303,89	829,22	1	170,96
703,92	6	302,29	831,66	3 *br*	168,44
705,73	8	300,37	833,71	0	166,32
707,33	6	298,67	836,07	0	163,88
708,08	2	297,88	837,62	0	162,28
709,99	2	295,85	839,47	0	160,37
712,00	2	293,72	840,85	0	158,94
713,21	0	292,44	843,06	1	156,66
714,95	0	290,59	845,18	4	154,47
716,95	0	288,48	846,58	0	153,03
720,37	1	284,86	849,39	0	150,13
723,71	1	281,32	851,34	0	148,12
726,51	1	278,36	853,05	1 *br*	146,36
729,14	1	275,59	856,45	1 *br*	142,86
731,51	4	273,08	863,77	2	135,33

[1]) Die in den Tabellen 1 bis 6 gebrauchten Abkürzungen bedeuten: *br* = breit, *ü* = überlagert.

λ	Int.	ν	λ	Int.	ν
9865,44	2	10133,62	9952,57	3 *br*	10044,90
868,63	0	130,34	960,36	1 *br*	037,05
872,89	2 *br*	125,97	961,17	0	036,23
875,75	1	123,04	963,83	2	033,55
877,24	0	121,51	967,56	0	029,80
878,91	1	119,81	971,96	0	025,37
881,42	1	117,23	972,95	2	024,37
884,13	5 *br*	114,46	976,40	1 *br*	020,91
886,01	0	112,53	983,24	1 *br*	014,05
889,99	0	108,47	985,71	1 *br*	011,57
891,34	3	107,09	989,84	0	007,43
893,23	0	105,15	922,06	0	005,21
895,49	0	102,85	993,81	0	003,45
897,70	0	100,59	995,99	0	001,27
900,19	0	098,05	999,28	0	997,98
903,14	0	095,04	10000,99	0	996,27
905,99	0	092,14	003,84	3	9993,43
906,61	0	091,50	007,40	0	989,86
908,19	0	089,90	011,23	0	986,04
910,74	3 *br*	087,30	013,28	0	984,01
914,43	0	083,54	020,76	3	976,54
916,83	4 *br*	081,10	022,42	0	974,91
919,64	0	078,25	026,45	0	970,90
921,87	0 ü	075,98	034,68	0	962,72
923,02	0	074,82	037,48	0 *br*	959,93
928,93	2 *br*	068,82	041,42	0	956,04
931,49	2 *br*	066,23	045,26	0	952,22
933,91	0 *br*	063,78	048,65	0	948,87
944,02	4	053,54	051,11	1	946,42
946,32	0	051,22	056,09	0	940,71
947,79	3	049,73	059,63	0	938,89
950,99	1	046,50	062,58	3	929,92

Tabelle 2. Methan. Bande λ 8900.

M. u. V. λ	D. u. I. [1] λ	Int.	ν	M. u. V. λ	D. u. I. λ	Int.	ν
8791,62	—	1	11371,34	8812,29	,17	1	11344,68
793,66	—	1	368,71	813,28	,11	0	343,41
795,29	—	0	366,60	814,24	,25	1	342,17
797,06	—	0	364,32	814,63	—	1	341,64
798,50	,50	1	362,46	815,17	4,96	1	340,97
800,10	—	1	360,39	816,23	,06	1	339,58
801,53	—	1	358,55	817,29	,04	1	338,24
803,77	—	0	355,66	818,54	,32	1	336,64
804,92	—	0	354,17	819,83	,78	0	334,97
806,24	,15	0	352,58	821,07	,38	0	333,38
807,31	—	0	351,09	822,00	—	0	332,19
808,26	—	0	349,87	822,75	,60	2	331,23
810,34	—	0	347,19	823,68	,79	0	330,34
811,36	,11	0	345,87	825,19	4,99	0	328,09

[1]) D. M. Dennison u. S. B. Ingram, Phys. Rev. **36**, 1451, 1930.

M. u. V. λ	D. u. I. λ	Int.	ν	M. u. V. λ	D. u. I. λ	Int.	ν
8825,71	,68	1	11327,43	8879,24	,16	0	11259,14
827,11	,04	0	325,72	880,33	—	0	257,75
828,22	,15	1	324,21	881,22	—	0	256,63
828,84	—	1	323,41	882,93	,83	3	254,46
829,66	,77	1	322,36	884,36	—	0	252,65
830,31	,18	2	321,43	885,00	,94	0	251,84
831,25	,19	2	320,32	887,19	,99	0	249,06
831,59	,57	2	319,89	887,85	—	0	248,23
832,44	,38	0	318,80	888,41	,38	0	247,52
832,96	,87	3	318,25	890,37	,36	0	245,04
833,14	—	0	317,57	890,80	,87	0	244,49
833,40	—	0	317,90	891,84	—	0	243,81
834,87	—	0	315,68	892,71	,60	5	242,10
835,76	—	0	314,54	893,60	,40	1	240,96
836,72	,59	3	313,31	895,00	—	0	239,19
837,06	,07	1	312,88	896,72	,72	1	237,03
837,63	,61	1	312,15	898,44	,20	1	234,85
839,42	,35	2	309,42	899,90	900,18	0	233,00
840,60	—	0	308,35	901,32	,20	4	231,21
842,11	,03	2	306,42	902,65	,52	1	229,52
843,46	,36	3	304,69	903,55	,46	2	228,40
844,20	,13	0	303,83	904,31	,18	2	227,44
845,00	—	0	302,72	905,88	,69	0	225,46
845,98	,96	1	301,47	907,83	—	0	223,00
847,39	—	0	299,67	909,56	,41	1	220,82
848,87	,66	0	297,78	910,62	,61	1	219,49
850,53	,44	0	295,66	912,00	—	2	217,75
852,26	,25	0	293,45	912,88	—	2	216,64
853,60	—	0	291,74	913,78	,65	2	215,52
854,51	,44	3	290,67	914,56	—	0	214,53
856,39	,35	0	288,18	915,39	—	0	213,48
859,26	,21	3	284,53	916,14	,16	0	212,54
860,39	,62	0	283,09	917,27	,13	0	211,12
861,53	,42	0	281,64	918,29	—	0	209,84
862,45	,45	0	280,47	919,97	,73	0	207,72
863,73	,78	0	278,98	921,80	,71	2	205,42
864,20	,34	0	278,24	923,72	,53	1	203,03
864,83	,79	0	277,44	924,76	,71	0	201,72
865,63	,54	0	276,42	925,91	,96	2	200,20
866,38	,30	1	275,47	927,08	—	0	198,81
866,63	—	1	275,15	929,76	—	0	195,45
867,66	,56	3	273,84	933,82	—	0	190,13
868,05	,13	1	273,34	935,85	,84	2	187,81
868,87	,77	6	272,30	936,94	—	0	186,45
869,98	—	0	270,89	938,15	7,99	2	184,93
870,40	,11	0	270,36	939,69	—	2	183,00
871,53	,36	1	268,92	940,20	,35	0	182,37
872,37	,27	1	267,86	943,19	,01	1	178,63
873,14	,08	1	266,88	944,65	,57	2	176,80
874,09	,00	5	265,67	946,28	,26	0	174,77
874,88	,74	0	264,87	947,30	,33	0	173,49
875,78	,67	1	263,53	948,68	,78	1	171,77
876,96	,76	1	262,03	950,13	—	2	169,96
878,04	,95	1	260,66	952,52	—	1	166,93

M. u. V. λ	D. u. I. λ	Int.	ν	M. u. V. λ	D. u. I. λ	Int.	ν
8953,87	—	1	11165,29	8980,88	—	1	11131,71
954 43	—	1	164,59	983,20	2,97	0	128,84
956,10	—	1	162,15	984,82	,84	0	126,83
957,15	—	2	161,20	986,83	,56	1	124,59
958,49	,47	0	159,53	988,23	,03	2	122,61
959,46	—	0	158,32	990,05	—	1	120,36
961,24	,22	0	156,11	991,16	—	1	118,99
963,20	,13	2	153,67	994,39	—	0	114,99
965,18	—	0	151,21	996,92	—	0	111,86
967,28	,99	1	148,60	9000,95	—	1	106,89
968,90	—	0	146,59	002,04	1,89	0	105,55
971,96	—	0	142,78	005,41	—	0	101,39
973,34	—	1	141,07	010,25	,14	0	095,43
975,22	—	0	138,73	015,72	—	0	088,70
976,12	—	0	137,62	044,97	—	0	052,84
977,57	—	1	135,82	063,87	—	0	029,79

Tabelle 3. Methan. Bande λ 8600.

λ	Int.	ν	λ	Int.	ν
8519,33	0	11734,80	8616,41	1	11602,58
536,43	0	711,30	619,41	3	598,90
540,79	0	705,33	620,37	2	597,25
544,94	0	699,65	621,44	2	595,81
555,44	0	685,27	622,55	2	594,31
557,08	0	683,03	624,97	1	591,07
561,48	0	677,03	626,53	0	588,97
563,18	1	674,66	628,03	1	586,95
565,98	0	670,91	629,59	0	584,86
568,23	0	667,83	631,90	3	581,76
569,89	0	665,58	633,64	0	579,42
571,41	1	663,49	634,94	1	577,68
574,87	1	658,80	637,33	4	574,48
576,20	2	656,87	641,88	3	568,38
578,64	2	653,66	645,20	1	563,94
583,27	0	647,55	647,96	2	560,26
585,56	0	644,27	650,23	0	557,22
588,19	0	640,70	652,10	2	554,72
591,49	0	636,23	652,92	2	553,63
592,98	1	634,22	655,34	0	550,39
594,18	0	632,59	656,89	0	548,33
595,31	0	631,06	659,40	0	544,98
597,48	1	627,64	660,95	1	542,91
599,13	1	625,89	662,64	4	540,66
600,72	1	623,74	663,61	4	539,37
602,77	4	620,97	664,73	0	537,88
603,71	4	619,70	667,24	1	534,53
605,33	1	617,52	668,95	1	532,26
607,26	1	614,91	670,81	1	531,79
609,64	4	611,70	671,25	0	529,20
612,84	1	607,39	671,96	0	528,26

λ	Int.	ν	λ	Int.	ν
8674,26	0	11525,20	8723,16	0	11460,58
675,90	1	523,02	727,60	1	454,76
677,11	1	521,41	730,53	0	450,22
678,69	0	519,31	742,38	0	435,40
681,58	2	515,48	747,13	1	429,19
682,30	4	513,86	749,02	0	426,72
685,94	1	509,70	753,51	0	420,86
687,56	0	507,56	755,59	0	418,15
689,73	0	504,68	759,16	0	413,49
698,17	4	493,52	763,10	0	408,36
699,70	4	491,50	763,10	0	408,36
701,87	1	488,63	765,44	0	405,31
703,10	1	487,01	768,87	1	400,85
704,56	3	485,08	771,14	0	397,90
706,98	0	481,89	774,31	1	393,78
712,11	0	475,13	778,62	0	388,19
719,49	1	465,41			

Tabelle 4. Methan. Bande λ 8400.

λ	Int.	ν	λ	Int.	ν
8321,40	0	12013,91	8390,35	2	11915,18
328,32	0	003,93	393,88	0	910,17
357,44	0	11962,10	411,58	2 *br*	885,11
364,78	0	951,61	416,45	1 *br*	878,23
367,61	1	947,56	419,05	1	874,57
374,94	0 *br*	937,10	438,43	0	847,30
375,34	0	936,54	443,33	0	840,42
381,76	2 *br*	927,39	450,10	0	830,93
384,92	0	922,90	456,26	0	822,31
387,07	1	919,84			

Tabelle 5. Methan. Bande λ 7830.

λ	Int.	ν	λ	Int.	ν
7807,88	?	12804,06	7830,41	?	12767,22
809,17	?	801,94	836,26	0	757,68
811,79	0	797,65	837,67	1	755,39
816,47	0	789,98	847,09	0	740,08
818,81	0	786,15	852,77	?	730,86
826,49	0	773,61	863,80	?	713,00

Tabelle 6. Methan. Bande λ 7250.

λ	Int.	ν	λ	Int.	ν
7177,47	0	13928,65	7197,97	0	13888,98
181,50	0	920,84	201,96	1 *br*	881,29
184,51	0	915,00	204,58	1	876,24
191,65	0	901,19	206,19	0	873,14

λ	Int.	ν	λ	Int.	ν
7209,16	0	13867,43	7273,96	1 ü	13743,87
214,24	0	857,66	275,53	0	740,91
216,20	1	853,90	276,72	1	738,67
218,17	0	850,12	278,04	4	736,18
219,79	1	847,01	279,16	0	734,07
223,99	0	838,95	280,02	0	732,45
227,57	1	832,11	281,38	4	729,88
228,69	0	829,96	283,04	0	726,75
230,95	0	825,64	284,38	0	724,23
232,96	1	821,80	285,79	0	721,58
234,08	0	819,66	286,95	1	719,39
236,28	0	815,46	288,98	2	715,57
239,47	3	809,37	290,65	0	712,43
241,19	1	806,09	292,98	2	708,05
243,69	0	801,32	295,66	2	703,01
245,82	2	797,26	298,21	1 ü	698,21
247,08	0	794,87	299,36	1 ü	696,06
248,17	1	792,79	300,32	1 ü	694,26
250,18	2	788,97	301,05	0	692,89
252,29	4	784,96	304,43	0	686,56
254,03	0	781,65	306,60	0	682,49
255,84	4	778,21	308,72	0	678,53
257,40	1	775,25	310,95	1	674,35
258,99	0	772,23	312,16	1	672,09
260,30	0	769,65	313,91	1	668,82
262,17	0	766,20	317,58	1	661,96
263,52	0	763,64	319,57	0	658,25
266,57	0	757,86	324,43	0	649,19
268,75	1	753,76	330,87	0	637,20
270,24	0	750,92	333,31	0	632,66
271,48	1 ü	747,58	347,75	0	605,86
272,92	1 ü	745,85	351,47	0	598,98

zustellen, wenn wir derartig große Abweichungen zulassen, wie sie bei der oben erwähnten Bandeneinordnung vorkommen. Doch zeigt schon die rohe Abschätzung der Meßgenauigkeit, daß diese Abweichungen außerhalb des experimentellen Fehlerbereiches liegen, so daß den Serien keine Realität zugesprochen werden kann. Daher ist es nicht verantwortlich, insbesondere bei den Messungen von Norris und Unger im Gebiete $< 2\,\mu$ die Linien in der bekannten Art und Weise mit $\Delta\nu \approx 10\ \mathrm{cm}^{-1}$ einzuordnen, Versuchen, denen wir auf Grund unseres Befundes sehr skeptisch gegenüberstehen. Auch hier wird man erst dann weiterkommen, wenn durch Anwendung der Kombinationsbeziehungen wie kürzlich beim Wasserdampf[1]) eine klare und eindeutige Zuordnung der Linien möglich ist.

4. Rotationsstruktur. Wie schon oben erwähnt wurde, ist eine Strukturanalyse der Banden vorläufig nicht möglich. Als kugelsymmetrischer

[1]) W. Baumann u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **81**, 445, 1933.

Kreisel sollte das Methanmolekül ein Spektrum liefern, das nur Abstände *einer* einfachen Serienfolge aufweist und zwar von einer Größe $\Delta\nu = 2B \approx 10{,}68\ \mathrm{cm}^{-1}$. Dieser Wert wurde im Ramanspektrum des Methans[1]) bei der Frequenz 3020 gefunden, wo tatsächlich eine derartige einfache Abstandsfolge mit dem dort zuständigen Wert von $\Delta\nu = 4B \approx 21{,}36\ \mathrm{cm}^{-1}$ besteht (Trägheitsmoment: $5{,}17 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g \cdot cm^2}$). Doch finden wir ihn im Ultraroten in der entsprechenden 3,3 μ-Bande nicht wieder. Vielmehr hat Cooley dort einen Wert von $\Delta\nu = 2B \approx 9{,}77\ \mathrm{cm}^{-1}$ erhalten, der einem Trägheitsmoment von $5{,}66 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g \cdot cm^2}$ entspricht. Dickinson, Dillon und Rasetti[1]) betonen in ihrer Arbeit, daß der Unterschied beider Werte außerhalb des experimentellen Fehlerbereiches liege. Außer dem oben genannten Abstand $9{,}77\ \mathrm{cm}^{-1}$ findet Cooley dann noch in der 7,67 μ-Bande den Abstand von $5{,}41\ \mathrm{cm}^{-1}$ und in einer schwachen Bande bei 3,5 μ ganz in der Nachbarschaft der 3,3 μ-Bande, so daß sie in diese übergreift, den Abstand $15{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$. Man sieht ohne weiteres, daß diese drei Abstände sich ungefähr verhalten wie 1 : 2 : 3. Es könnte sich daher hier um Überlagerungen von Serien handeln, wobei diese infolge der geringen Auflösung nicht als solche erkannt werden. Teller und Tisca[2]) sehen den Grund für die Verschiedenheit der Abstände in einer Wechselwirkung der Schwingung auf die Rotation, indem sie annehmen, daß bei Vorhandensein eines resultierenden Impulsmomentes der Kernschwingung die Rotationsstruktur beeinflußt wird. Ein resultierendes Impulsmoment liegt aber bei sämtlichen in Absorption beobachteten Banden tatsächlich vor, da nur diese „U. R. aktiv" sind. Wie schon erwähnt wurde, finden Moorhead und andere in der 2,37 μ- und der 1,69 μ-Bande die Werte 10,7 und $10{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$ (siehe Fig. 1 und 2). Wir haben daher versucht, ähnliche Abstandsfolgen sowie auch solche mit dem in der 3,5 μ-Bande vorkommenden Abstand von $15{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$ nachzuweisen. Da es uns aber nicht gelungen ist, eine innerhalb der Fehlergrenze eindeutige Lösung anzugeben, möchten wir davon absehen, Versuche mitzuteilen. Sicher ist auf jeden Fall, daß infolge Aufhebung der Symmetrieentartung der Dreifachschwingung, um die es sich hier handelt, mehrere Banden überlagert sind. Wir können nur sagen, daß die Linienhäufungen bei λ 0,970 μ und λ 0,988 μ als Q-Zweige zu deuten sind und daß dadurch die Banden eine große Ähnlichkeit mit den Banden bei 2,37, 1,66 und 1,33 μ von Moorhead und Norris und Unger bekommen. Bei den übrigen Banden lassen sich derartige Linien-

[1]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon u. F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

[2]) E. Teller u. L. Tisca, ZS. f. Phys. **73**, 791, 1932.

häufungen nicht mehr feststellen, abgesehen von der λ 0,78 μ-Bande, die als nächstes Glied in der Reihe folgt, die aber nur wenige Linien enthält. Es liegen also zwei verschiedene Bandentypen vor, die nur dann möglich sind, wenn das Molekül *keine* Kugelsymmetrie besitzt.

5. Schwingungsstruktur. Ein Tetraedermolekül vom Typus des Methans besitzt infolge von Symmetrieentartung nur vier verschiedene Normalschwingungen, nämlich eine einfache totalsymmetrische Frequenz, die als Valenzschwingung ν (s) aufgefaßt werden kann, eine symmetrische Doppelschwingung, bei der sich die Außenatome auf einer Kugeloberfläche bewegen und die daher eine typische Winkelschwingung δ (s) ist, und schließlich zwei unsymmetrische Dreifachschwingungen ν (a) und δ (a), bei denen das Zentralatom nicht wie bei den beiden anderen Frequenzen ruht, sondern mitschwingt. Berechnungen dieser Eigenfrequenzen auf Grund der verschiedensten Modellvorstellungen sind wiederholt durchgeführt worden[1]). Wir wollen hier die Berechnung zunächst ganz allgemein ohne detaillierte Modellvorstellung vornehmen, indem wir lediglich berücksichtigen, daß in einem Tetraedermolekül eine *vierzählige* Symmetrie, nämlich die der vier CH-Abstände, und eine *sechszählige* der sechs CH_2-Ebenen vorliegt. Die vier CH-Abstände und die sechs CH_2-Konfigurationen sollen also unter sich vollständig gleichwertig sein, d. h. wir haben wieder das so wichtige Problem der Austausch- oder Resonanzentartung, hier allerdings nicht wie bisher auf Elektronensysteme, sondern auf Kernschwingungen bezogen. Die Behandlungsmethode ist jedoch die gleiche und hat sich bei der Deutung der Eigenfrequenzen hochatomiger Verbindungen als überaus nützlich erwiesen[2]). Wir ordnen daher zunächst je *einer* CH-Abstandsänderung, ferner der Änderung je *einer* CH_2-Konfiguration eine wohl lokalisierbare aber vorläufig noch nicht näher beschreibbare Schwingungsfrequenz ν und δ zu und behandeln die Frequenzberechnung als ein Störungsproblem, d. h. wir führen als Störglieder die Wechselwirkungen dieser zehn Frequenzen aufeinander ein: Die Wechselwirkung je zweier CH-Schwingungen sei durch ε, entsprechend die zweier *benachbarter* (CH_2)-Frequenzen durch η' und die zweier *gegenüberstehenden* CH_2-Frequenzen durch η gegeben. Schließlich seien noch die Wechselwirkungen einer ν-Frequenz mit einer *benachbarten* δ-Frequenz α, die mit einer nichtbenach-

[1]) D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925; Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930; B. Trumpy, ZS. f. Phys. **66**, 790, 1930; H. C. Urey u. C. A. Bradley, Phys. Rev. **38**, 1969, 1931; R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 1, 1932.

[2]) Siehe Beitrag R. Mecke zum Hand- und Jahrbuch der chem. Phys. Bd. 9, (A), 1933.

barten δ-Frequenz aber β. Wie sich leicht zeigen läßt, ist durch diese sieben Konstanten das Schwingungsproblem eines Tetraedermoleküls mit den angegebenen Symmetrieeigenschaften *vollständig* beschrieben. Die Matrixgleichung für die Berechnung der Normalschwingungen lautet dann:

$$\begin{vmatrix}
\nu^2-\omega^2 & \varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \alpha & \alpha & \alpha & \beta & \beta & \beta \\
\varepsilon & \nu^2-\omega^2 & \varepsilon & \varepsilon & \alpha & \beta & \beta & \beta & \alpha & \alpha \\
\varepsilon & \varepsilon & \nu^2-\omega^2 & \varepsilon & \beta & \alpha & \beta & \alpha & \beta & \alpha \\
\varepsilon & \varepsilon & \varepsilon & \nu^2-\omega^2 & \beta & \beta & \alpha & \alpha & \alpha & \beta \\
\alpha & \alpha & \beta & \beta & \delta^2-\omega^2 & \eta' & \eta' & \eta & \eta' & \eta' \\
\alpha & \beta & \alpha & \beta & \eta' & \delta^2-\omega^2 & \eta' & \eta' & \eta & \eta' \\
\alpha & \beta & \beta & \alpha & \eta' & \eta' & \delta^2-\omega^2 & \eta' & \eta' & \eta \\
\beta & \beta & \alpha & \alpha & \eta & \eta' & \eta' & \delta^2-\omega^2 & \eta' & \eta' \\
\beta & \alpha & \beta & \alpha & \eta' & \eta & \eta' & \eta' & \delta^2-\omega^2 & \eta' \\
\beta & \alpha & \alpha & \beta & \eta' & \eta' & \eta & \eta' & \eta' & \delta^2-\omega^2
\end{vmatrix} = 0. \quad (1)$$

Trotz ihrer hohen Gliedzahl läßt sich die Determinante leicht lösen. Sie führt zunächst auf den wichtigen Summensatz, der allgemeinere Gültigkeit hat:

$$\nu^2(s) + 2\,\delta^2(s) + 3\,\nu^2(a) + 3\,\delta^2(a) = \sum^{9} \omega_i^2 = 4\,\nu^2 + 6\,\delta^2, \quad (2)$$

ferner auf die drei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
&a) && [(\nu^2-\varepsilon-\omega^2)(\delta^2-\eta-\omega^2) - 2(\alpha-\beta)^2]^3 = 0, \\
&b) && [\delta^2+\eta-2\eta'-\omega^2]^2 = 0, \\
&c) && [(\nu^2+3\varepsilon-\omega^2)(\delta^2+\eta+4\eta'-\omega^2) - 6(\alpha+\beta)^2] = 0,
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

in denen die Resonanzentartung wie üblich dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Wechselwirkungsglieder zwischen gleichartigen Frequenzen nur linear, die zwischen ν und δ aber nur quadratisch in die Gleichungen eingehen. Gleichung (3a) gibt die Lösung für die beiden Dreifachschwingungen $\nu(a)$ und $\delta(a)$, (3b) die der Doppelschwingung $\delta(s)$, während die totalsymmetrische Schwingung $\nu(s)$ hier mit einer fünften Frequenz gekoppelt erscheint, die jedoch eine reine Rotation darstellt und daher gleich Null gesetzt werden muß. Nimmt man nun ferner an — was aber durchaus nicht zwangsläufig ist, vielmehr zu einer Erweiterung der Modellvorstellung führt —, daß zwischen reiner Rotation und der totalsymmetrischen $\nu(s)$-Frequenz *keine* Koppelung besteht, so erhalten wir noch die beiden Nebenbedingungen

$$\delta^2 + \eta + 4\eta' = 0, \quad \alpha + \beta = 0, \quad (4)$$

und damit die endgültige Lösung des Schwingungsproblems:

$$\left.\begin{aligned}
&\nu^2(s) = \nu^2 + 3\varepsilon, \quad 2\,\delta^2(s) = 3\,\delta^2 + 3\eta, \\
&\nu^2(a) + \delta^2(a) = \nu^2 + \delta^2 - \varepsilon - \eta, \\
&\nu^2(a)\,\delta^2(a) = (\nu^2-\varepsilon)(\delta^2-\eta) - 2(2\alpha)^2.
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Die Gleichungen enthalten also fünf Konstanten ν^2, δ^2, ε, η, α und sind damit überbestimmt, doch muß jedes spezialisiertes Molekülmodell, das jetzt das Bestreben hat, die Zahl der frei verfügbaren Konstanten herabzusetzen, diese Gleichungen erfüllen. Wir wollen das Modell hier dahin spezialisieren, daß wir Zentralkräfte zwischen den fünf Atomen und daneben noch Winkelkräfte der sechs Valenzwinkel einführen, d. h. den allgemeinen Potentialansatz

$$P = \tfrac{1}{2}\sum^{4} f\,\Delta r_{CH}^2 + \tfrac{1}{2}\sum^{6} f'\,\Delta r_{HH}^2 + \tfrac{1}{2}\sum^{6} d\cdot r^2\,\Delta\varphi^2 \qquad (6)$$

der Rechnung zugrundelegen, ferner dann die Abkürzungen

$$2\pi\nu_H = \sqrt{\frac{f}{m_H}},\quad 2\pi\nu_H' = \sqrt{\frac{f'}{m_H}},\quad 2\pi\nu_\delta = \sqrt{\frac{d}{m_H}},\quad p_4 = 1+\frac{4H}{C} \qquad (7)$$

einfuhren. Man erhält so die folgenden Korrelationsbeziehungen[1]) und ihre numerischen Werte beim Methan:

ν^2	$\frac{1}{4}\nu_H^2(p_4+3)+2\nu_H'^2$	$8{,}973\cdot10^6\ \mathrm{cm}^{-2}$
δ^2	$\frac{1}{3}\nu_\delta^2(p_4+2)+\frac{2}{3}\nu_H'^2$	1,721
ε	$\frac{1}{12}\nu_H^2(1-p_4)+\frac{2}{3}\nu_H'^2$	$-0{,}100$
η	$\frac{1}{2}\nu_\delta^2(1-p_4)$	$-0{,}160$
$\lvert\alpha\rvert$	$\frac{1}{3}\sqrt{\left[\nu_H^2\left(\frac{2H}{C}\right)-\nu_H'^2\right]\left[\nu_\delta^2\left(\frac{2H}{C}\right)-\nu_H'^2\right]}$	$\approx 0{,}2$

Die Wechselwirkungen sind also durchweg klein, so daß es seine Berechtigung hatte, von einem Störungsproblem zu sprechen. Ferner zeigt sich, daß beim Methan die Voraussetzungen des Valenzkraftsystems weitgehend erfüllt sind, denn die CH-Zentralkräfte verhalten sich zu den Valenzwinkelkräften und den Kräften zwischen den H-Atomen (die hier ja mitberücksichtigt wurden) wie

$$5{,}5 : 1 : 0{,}12.$$

Die Grundfrequenzen des Methans liegen eindeutig fest. Die totalsymmetrische Schwingung wird im Ramanspektrum als stärkste Linie $\nu\,(s) = 2915$, die unsymmetrische sowohl im Ramanspektrum mit Rotationsstruktur als auch im Ultraroten bei 3,3 μ zu $\nu\,(a) = 3020$ gefunden. Die im Ramanspektrum dann noch beobachtete „CH"-Frequenz 3072 dürfte mit der Deformationsschwingung $\delta\,(s)$ in Zusammenhang zu bringen sein, die als Grundschwingung zwar nicht beobachtet wird, als $2\,\delta\,(s)$ aber wahr-

[1]) Sie gelten nur näherungsweise für kleines ν_H, da für ν_H' Gleichung (4) nicht erfüllt ist.

scheinlich infolge der Koppelung mit $\nu\,(a)$ durch zufällige Resonanz verstärkt erscheint. Die antisymmetrische Deformationsschwingung ist ganz sicher die Bande bei 7,67 μ, $\delta\,(a) = 1320$. Wie schon früher mitgeteilt wurde, macht die Einordnung der Banden innerhalb des Gebietes $\lambda\lambda\,7{,}7 - 2{,}4\,\mu$ keine Schwierigkeiten, die aber um so größer werden, wenn man zu den Oberschwingungen der CH-Frequenzen kommt, und zwar aus ganz prinzipiellen Gründen: Wir hatten gesehen, daß im Tetraedermolekül eine vierfache und eine sechsfache Austauschentartung vorliegt und daß infolge gleichzeitigen Vorhandenseins einer Symmetrieentartung (Tetraedersymmetrie) die vier ν-Grundfrequenzen eine einfache und eine dreifache Schwingung, die sechs δ-Grundfrequenzen in eine einfache Nullfrequenz (Rotation), eine Doppelschwingung und eine Dreifachschwingung aufspaltet. Dies gilt aber nur für die Grundschwingung $v = 1$, für die Oberschwingungen $v > 1$ nimmt der Entartungsgrad erheblich zu, und zwar beträgt er $\binom{n+v-1}{v-1}$. Das bedeutet für die dritte Oberschwingung ($v = 4$) der CH-Frequenz ($n = 4$), d. h. für den von uns untersuchten Bandenkomplex $\lambda\lambda\,8900$ bis 8400 bereits eine 35fache Entartung! Für die zweite Oberschwingung ($v = 3$, $\lambda\,1{,}15\,\mu$) ist die Resonanzentartung 20fach, für die erste Oberschwingung ($v = 2$, $\lambda\,1{,}70$ bis $1{,}66\,\mu$) immer noch 10fach. Entsprechend höhere Zahlen erhält man für die Deformationsschwingungen ($n = 6$), doch wollen wir uns hier auf die Valenzschwingungen beschränken. Nimmt man hier an, daß auch bei den Oberschwingungen die Symmetrie des Tetraeders bestehen bleibt, so heißt das, daß die erste Oberschwingung in 5, die zweite in 9, die dritte in 16 Teilbanden aufspaltet, die aufzufinden nun Aufgabe der Schwingungsanalyse ist. Selbstverständlich wird nur ein Teil der Banden infolge der bestehenden Symmetrieeigenschaften in Absorption erscheinen. Das erschwert aber nur noch die Aufgabe. Man kann nun die Teilbanden durch Einführen von vier Quantenzahlen $v_1 v_2 v_3 v_4$ charakterisieren, deren Summe v ist, die aber nicht mit den vier Bindungen identifiziert werden dürfen. Die Grundfrequenz ist gegeben durch (1000) und — der Vierfachentartung Rechnung tragend — sind hiermit identisch (0100), (0010) und (0001). Bei der ersten Oberschwingung $v = 2$ liegen bei Bestehenbleiben der Tetraederanordnung die beiden Möglichkeiten einer vierfachen Austauschentartung (2000) und einer sechsfachen (1100) vor. Die hieraus sich ergebenden fünf Teilbanden erhält man wieder direkt aus Gleichung (3), wenn dort $\nu^2 = \delta^2 = (2\,\nu)^2$ gesetzt wird. Die fünf Koppelungsglieder, über deren Größe vorläufig keine Aussagen gemacht werden können, bezeichnet man hier zweckmäßig durch $\varepsilon = \varepsilon_{0200}^{2000}$, $\eta' = \varepsilon_{0110}^{1100}$,

$\eta = \varepsilon^{1100}_{0011}$, $\alpha = \varepsilon^{2000}_{1100}$, $\beta = \varepsilon^{2000}_{0011}$. Für höhere Oberschwingungen werden die Gleichungen noch komplizierter, zum Teil sind sie auch in den Rechnungen von Dennison und Ingram[1]) bereits enthalten. An Stelle nun der Beschreibung der Banden durch diese vier Quantenzahlen ($v_1 v_2 v_3 v_4$) kann man auch versuchen, nur zwei Quantenzahlen v_s und v_a einzuführen, indem man dadurch den Anteil angibt, den die symmetrische $\big(\nu(s)\big)$ und die antisymmetrische Grundfrequenz $\big(\nu(a)\big)$ an der Schwingungskombination hat. Tabelle 7 bringt die Korrelation der beiden Bezeichnungsweisen

Tabelle 7. Zahl der Teilbanden bei den Oberschwingungen.

v	$v_s\ v_a$	$(v_1\ v_2\ v_3\ v_4)$	g	v	$v_s\ v_a$	$(v_1\ v_2\ v_3\ v_4)$	g
1	1 0	1 0 0 0	(1)		4 0	4 0 0 0	(1)
	0 1	0 1 0 0	(3)		3 1	3 1 0 0	(3)
					2 2	2 2 0 0	(3)
2	2 0	2 0 0 0	(1)		2 2	2 1 1 0	(1) + (2)
	1 1	1 1 0 0	(3)		1 3	1 3 0 0	(3)
	0 2	0 1 1 0	(1) + (2)	4	1 3	1 2 1 0	(3) + (3)
	0 2	0 2 0 0	(3)		1 3	1 1 1 1	(1)
					0 4	0 4 0 0	(3)
3	3 0	3 0 0 0	(1)		0 4	0 1 3 0	(3) + (3)
	2 1	2 1 0 0	(3)		0 4	0 2 2 0	(1) + (2)
	1 2	1 2 0 0	(3)		0 4	0 1 1 2	(1) + (2)
	1 2	1 1 1 0	(1) + (2)				
	0 3	0 3 0 0	(3)				
	0 3	0 1 2 0	(3) + (3)				
	0 3	0 1 1 1	(1)				

und gleichzeitig in der vierten Spalte die Anzahl der Teilbanden und die Größe ihrer Symmetrieentartung. Beim Wasser und Acetylen, wo zweifache Austauschentartung vorlag, hat sich nun diese Beschreibung sehr bewährt, zum Teil läßt sie sich aber auch hier beim Methan durchführen, denn die Folge der intensivsten Banden bei λ 3,3, 1,7, 1,16, 0,89, 0,72 μ läßt sich in eine Formel bringen

$$\nu = v_a\, \nu(a) + v_s\, \nu(s), \tag{8}$$

mit $\nu(a) = 3015 - 15\, v_a$ und $\nu(s) = 2945 - 50\,(v_s + v_a)$, wenn dort $v_a = 1$ gesetzt wird. In diese Formeln lassen sich dann noch die Banden λ 1,665 μ als $2\,\nu(a)$ und λ 1,162 μ als $\nu(a) + 2\,\nu(s)$ und selbstverständlich auch die Ramanfrequenz 2915 $\big(\nu(s)\big)$ befriedigend unterbringen, viel weniger gut aber die von uns gefundenen Banden $\lambda\lambda$ 0,860 und 0,841 μ, wahrscheinlich weil die hohe hier vorliegende Resonanzentartung diese Darstellung nicht mehr genähert zuläßt. Am besten paßt noch λ 0,860 μ als $\big(2\,\nu(a) + 2\,\nu(s)\big)$

[1]) l. c.

und λ 0,841 μ als $4\,\nu\,(a)$. Auf jeden Fall trifft aber die von Dennison und Ingram[1]) gegebene Zuordnung der starken Bande λ 0,890 μ zu $4\,\nu\,(a)$ nicht zu und damit entfallen auch ihre Argumente für die komplizierte Struktur dieser Bande, nämlich die Aufspaltung von $4\,\nu\,(a)$ in sieben Teilbanden. λ 0,890 als $\nu\,(a) + 3\,\nu\,(s)$ hingegen müßte, wenn die Tetraedersymmetrie erhalten geblieben wäre, die ihr entsprechende einfache Rotationsstruktur aufweisen. Daß dem nicht so ist, beweist die Nichterfüllung dieser Bedingung bzw. eine starke Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation. Von den anderen Kombinationsschwingungen, in die noch die Deformationsschwingungen eingehen, sind die von uns gefundenen Banden λ 0,970 μ und λ 0,988 μ beide von den Banden λ 1,162 und 1,135 μ je um den Betrag ~ 1500 verschieden, der gleich ist der Größe der symmetrischen Deformationsschwingung $\delta\,(s) = 1530$. Das gleiche trifft zu für die außerordentlich schwache Bande λ 0,78 μ, die mit λ 0,89 μ koordiniert ist. Die Koppelungsglieder der Deformationsschwingungen lassen sich aber nur schlecht bestimmen, da die Nullstellen der Banden

Tabelle 8.

λ	ν beob.	ν ber.	Deutung
7,67 μ	1320	(1320)	$\delta\,(a)$
—	(1530) ber.	1530	$\delta\,(s)$
3,84	2600	2640	$2\,\delta\,(a)$
3,54	2825	2850	$\delta\,(a) + \delta\,(s)$
Ra	2915	(2915)	$\nu\,(s)$
3,318, Ra	3020	(3020)	$\nu\,(a)$
Ra	3072	3060	$2\,\delta\,(s)$
2,424	4126	4170	$2\,\delta\,(a) + \delta\,(s)$
2,370	4219	4235	$\nu\,(s) + \delta\,(a)$
2,316	4315	4340	$\nu\,(a) + \delta\,(a)$
2,199	4547	4540	$\nu\,(a) + \delta\,(s)$
1,790	5589	5660	$\nu\,(a) + 2\,\delta\,(a)$
1,738	5768	5765	$\nu\,(s) + \delta\,(a) + \delta\,(s)$
1,705	5865	5865	$\nu\,(a) + \nu\,(s)$
1,665	6009	6010	$2\,\nu\,(a)$
1,330	7516	7520	$2\,\nu\,(a) + \delta\,(s)$
1,187	8423	8430	$2\,\nu\,(s) + 2\,\delta\,(a)$
1,162	8606	8610	$\nu\,(a) + 2\,\nu\,(s)$
1,135	8800	8805	$2\,\nu\,(a) + \nu\,(s)$
0,9884	10114	10120	$3\,\nu + \delta\,(s)$
0,9706	10300	10305	$3\,\nu + \delta\,(s)$
0,887	11270	11255	
0,860	11620	11500	$4\,\nu$
0,841	11885	11900	
0,784	12755	12745	$4\,\nu + \delta\,(s)$
0,725	13790	13800	$5\,\nu$

[1]) l. c.

ja nicht hinreichend genau genug festliegen. Wir geben daher nur die ungefähren Werte an:

$$\delta\,(s) = 1530 - 10\,(v_s + v_a),$$
$$\delta\,(a) = 1320 - 15\,(v_s + v_a).$$

Es gelingt so, fast sämtliche Banden einzuordnen, wenn auch bei den hohen Oberschwingungen noch die bereits erwähnte Unsicherheit besteht. Tabelle 8 bringt die zwangloseste Einordnung nebst den nach den angegebenen Formeln berechneten Schwingungsfrequenzen.

Es braucht wohl nicht nochmals betont zu werden, daß hiermit erst der Anfang zu einer Analyse des ganzen Methanspektrums gemacht worden ist und daß jetzt das nächste Ziel darin besteht, die Rotationsstruktur auf Grund der vorliegenden Messungen zu klären und dadurch die Zahl der Teilbanden und ihre Nullstellen festzulegen.

Zum Schluß haben wir noch all denjenigen zu danken, die den Arbeiten ein förderndes Interesse entgegengebracht haben. Es sind dies die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die Helmholtzgesellschaft und die Freunde der Universität Heidelberg. Unser besonderer Dank gilt Herrn Geh. Rat Prof. Dr. K. Bosch und Herrn Dr. Hochheim, die durch Überlassung der Hilfsmittel im Laboratorium Oppau den Erfolg der Untersuchungen gesichert haben.

Heidelberg, Physikal.-Chem. Institut der Universität, August 1933.

Aufspaltung von Fadenstrahlen an einer Zylindersonde.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Walter Rollwagen** in München.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1933.)

Es wird berichtet über die Aufspaltung von Fadenstrahlen an einer Zylindersonde und über dabei auftretende Erscheinungen.

Fadenstrahlen wurden in der bekannten Art mit zwei Beschleunigungsblenden erzeugt. Im Zusammenhang mit Potentialmessungen benutzten wir eine Zylindersonde aus 0,05 mm starkem Silberdraht. Um Störungen der Entladung zu vermeiden, wurde der Draht in einer Glaskapillare geführt, aus deren Ende er, senkrecht abgebogen, ungefähr 3 mm herausragte.

Fig. 1.
Aufspaltung für $V_s = +200$ Volt.
Die Sonde ist durch künstliche Beleuchtung sichtbar gemacht.

Bei Messungen im Strahl war nun folgendes zu beobachten: Bringt man die Sonde senkrecht zur Strahlrichtung in den Fadenstrahl, so spaltet der Strahl hinter der Sonde auf. Bei positivem Sondenpotential V_s (gemessen gegen die zweite Beschleunigungsblende) bleiben die aufgespaltenen Strahlen fadenförmig, während sie bei negativen Potentialen im allgemeinen diffus werden. Die Aufspaltung erklärt sich aus der elektrostatischen Ablenkung in der die Sonde umgebenden Raumladungsschicht. Bei positiver Sonde kann man dies unmittelbar beobachten, weil die Raumladungsschicht stark leuchtet. Fig. 1 zeigt Strahl, Kapillare und Lage der Sonde (diffuses Leuchten) für $V_s = +200$ Volt.

Die Art des Strahlverlaufes läßt sich leicht verstehen, wenn der Strahl breit ist im Vergleich zum Sondendurchmesser. Die schematischen Fig. 2a und 2b zeigen die Sonde in Draufsicht für positives und negatives Potential.

Fig. 3 bestätigt diesen Strahlverlauf unmittelbar. Die Belichtungszeit ist für beide Strahlenpaare gleich; aber durch das Leuchten im Gasraum

Fig. 2a.

Schematischer Strahlenverlauf für $V_s > 0$.

1. Grenze der Raumladungsschicht.
2. Grenze für die zur Sonde gezogenen Träger.
3. Geometrische Begrenzung der Sonde.

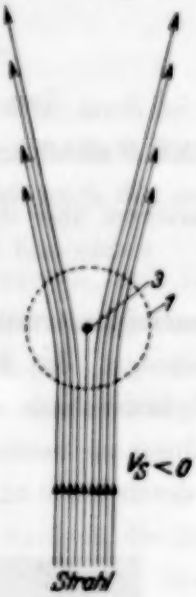

Fig. 2b.

Schematischer Strahlenverlauf für $V_s < 0$.

1. Grenze der Raumladungsschicht (nicht zu beobachten).
3. Geometrische Begrenzung der Sonde.

werden die diffusen Strahlen bei negativer Sonde stark überstrahlt. Die hier ganz scharf begrenzte Raumladungsschicht bildete sich für $V_s > 0$;

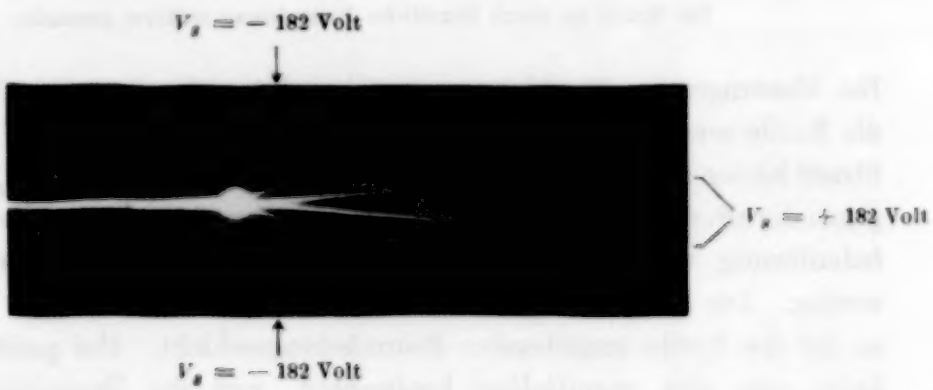

Fig. 3.

Aufspaltung für: $V_s = +182$ Volt (innere Strahlen).
$V_s = -182$ Volt (äußere Strahlen).

ihr Durchmesser ist ungefähr 5 mm. Für $V_s < 0$ war nur eine ganz schwach leuchtende, engbegrenzte Schicht zu beobachten.

Wird die Sonde nicht genau in die Mitte des Strahles justiert, so zeigt sich das sofort an der verschiedenen Intensität der aufgespaltenen Strahlen (Fig. 4, Sondenpotential = + 190 Volt).

In Fig. 5 sieht man die Ablenkung eines Strahles in der Raumladungsschicht für positive und negative Sonde. Auch hier gilt für die Schicht das zu Fig. 3 Erwähnte. Es läßt sich für $V_s > 0$ weiter zeigen, daß der Ablenkungswinkel mit Vergrößerung des Abstandes Sonde—Strahl immer kleiner wird. Dies erklärt sich durch den Feldabfall nach außen und durch die Verkleinerung des Elektronenweges in der Schicht. Außerhalb der Schicht bleibt die Richtung des Strahles von der Sonde vollkommen unbeeinflußt. Der für diese Aufnahme verwendete Strahl war so dünn, daß er für $V_s > 0$ nicht aufgespalten werden konnte. Es ist dabei zu beachten, daß Elektronen, die sehr nahe an der Sonde vorbeilaufen, zu ihr gezogen werden, so daß also die wirksame absorbierende Dicke der Sonde größer ist als ihre geometrische Begrenzung.

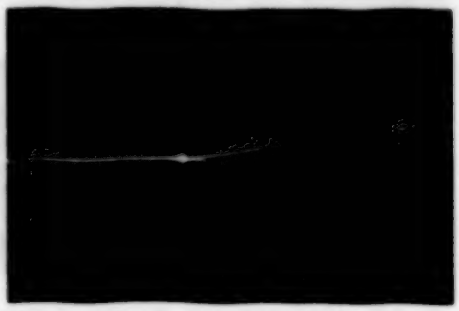

Fig. 4.
Aufspaltung für $V_s = + 190$ Volt bei exzentrisch justierter Sonde.

Quantitativ ist Ablenkung und Aufspaltung der Strahlen nicht zu erfassen, da sich der Potentialverlauf in der Schicht nicht rechnerisch behandeln läßt. Experimentell zeigt sich, daß das Aussehen der Schicht vom

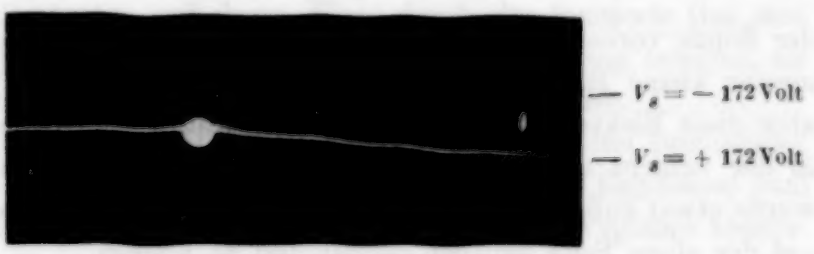

Fig. 5.
Wirkung der Raumladungsschicht für $V_s = \pm 172$ Volt.

Strahl und von der Sondenspannung abhängt. Meistens wird die Schicht, die bei kleinem positiven V_s scharf begrenzt ist, mit wachsendem V_s größer und diffus (Fig. 6). Für $V_s < 0$ ist nur ein schwaches, engbegrenztes Leuchten zu sehen. Der Aufspaltungswinkel wird bei positiven Potentialen zunächst mit wachsendem V_s größer (Fig. 6), bleibt dann von einem be-

stimmten V_s an annähernd konstant und wird in anderen Fällen wieder kleiner. Diese Erscheinung ist durch die Veränderung der Raumladung bedingt. Für negative Sonden wurde eine ständige Zunahme des Winkels mit wachsendem Sondenpotentials beobachtet.

Fig. 7 zeigt einen diffusen Primärstrahl, dessen aufgespaltene Strahlen einseitig scharf begrenzt sind. Wir glauben an dieser Figur folgendes zu erkennen: Die äußeren Elektronen des Strahles laufen unabgelenkt an

Fig. 6.
Abhängigkeit des Aufspaltungswinkels vom Sondenpotential für V_s = + 150 Volt (innere Strahlen), V_s = + 220 Volt (äußere Strahlen).

Fig. 7.
Wirkung einer negativ geladenen Sonde auf einen diffusen Primärstrahl für V_s = − 150 Volt.

der Sonde vorbei. Daraus schließen wir auf eine gegen den Strahldurchmesser kleine Raumladungsschicht. In ihrem weiteren Verlauf können aber diese Elektronen nicht in den Winkelraum eindringen, der durch die in der Schicht abgelenkten Strahlelektronen begrenzt wird. Die Sonde wurde etwas außerhalb der Strahlenmitte eingestellt, um diese Erscheinung auf der einen Seite deutlich beobachten zu können.

Die Strahlen der Fig. 3, 5, 6 und 7 sind in Hg-Dampf erzeugt. Es wurde senkrecht zur Aufspaltungsebene beobachtet. Die Strahlen der Fig. 1, und 4 sind in vollkommen Hg-freiem Argon entstanden, Beobachtung ungefähr unter 45^0 von oben.

Auf Einzelheiten dieser Beobachtungen soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

München, Physikalisches Institut der Universität, August 1933.

Über Elektronendichte und Elektronentemperatur in frei brennenden Lichtbögen.

Von **R. Mannkopff** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1933.)

Ionisierungsspannung, Elektronendichte und Ionisierungsgrad im Lichtbogen werden sowohl aus den Erscheinungen der Ionenwanderung abgeleitet, wie unabhängig davon aus dem Intensitätsverhältnis der Bogenlinien zu den Funkenlinien von Zusatzstoffen im Bogengas. Zur Herstellung umkehrfreier Linienspektren für die Intensitätsvergleiche dient eine besondere Form des Lichtbogens. Die Ergebnisse der Messung gestatten eine angenäherte Bestimmung der Elektronentemperatur, die außerdem unter Ausnutzung der bisher vorliegenden Ausbeutebestimmungen bei Atomstoß und Elektronenstoß auf Grund einer einfachen Wärmeleitungsbetrachtung abgeschätzt wird.

1. Langmuir konnte durch Anwendung seiner Sondenmethode in Gasentladungen bei niederem Druck die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und Ionen messen[1]). Er wies nach, daß sie im Druckbereich von etwa 0,001 bis 0,1 mm Hg einem Wahrscheinlichkeitsgesetz genügt, so daß die Bewegungen der Ladungsträger durch die Angabe einer Temperatur hinreichend bestimmt sind. Langmuirs Verfahren gestattete ihm diese Temperaturen zu bestimmen, die sich für Elektronen und Ionen als sehr verschieden und als verschieden von der Gastemperatur ergaben. Er konnte ferner Elektronendichte und Ionendichte messen und die gerichtete Bewegung der Ladungsträger von ihrer ungerichteten Komponente trennen. Weitere Untersuchungen zeigten, daß der Energieaustausch der Elektronen auf ihrem Wege durch das ionisierte Gas eine weit schnellere Einstellung der Wahrscheinlichkeitsverteilung bewirkt, als sie durch gaskinetischen Stoß herbeigeführt werden könnte.

Für Gasentladungen bei höherem Druck, wie es die frei brennenden Lichtbögen sind, behalten die von Langmuir erhaltenen Ergebnisse zum Teil ihre Gültigkeit. Weil der Potentialfall auf eine freie Weglänge kleiner, der Energiegewinn eines Ladungsträgers zwischen zwei Stößen also geringer ist und die Möglichkeit eines Energieaustausches schon nach einem kleinen Energiegewinn auftritt, wird vermutlich für Elektronen sowohl, wie für Ionen, die Geschwindigkeitsverteilung einem Maxwellgesetz gehorchen. Man wird aus dem gleichen Grunde annehmen, daß Elektronentemperatur und Gastemperatur weniger voneinander abweichen, als bei niederen

[1]) I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Gen. Electr. Rev. **26**, 731, 1923; **27**, 449, 1924.

Drucken. Diese Annahme liegt vor allem darum nahe, weil schon in dem von Langmuir untersuchten Druckgebiet mit steigendem Druck die Elektronentemperatur fällt[1]). Dagegen wird man über die Höhe der Elektronentemperatur und den Ionisationsgrad aus dem Vergleich mit Langmuirs Messungen nichts entnehmen können.

Die wenigen vorhandenen Angaben scheinen auch eine einheitliche Deutung nicht zuzulassen. So geben v. Engel und Steenbeck[2]) den Ionisierungsgrad für einen in Luft von Atmosphärendruck frei brennenden Bogen mit 10^{-5} bis 10^{-6}, Nottingham[5]) mit 10^{-4} an. Für einen Neonbogen zwischen Wolframelektroden hat de Groot[3]) aus Potentialgradient und Stromdichte für zwei verschiedene Versuchsanordnungen auf 10^{-4} und 10^{-2} geschlossen. Für einen Ca-Bogen findet sich bei Saha[4]) der Wert 0,3 bis 0,8. Die Elektronentemperatur hat Nottingham[5]) versucht mit einer rasch durch den Bogen bewegten Sonde unmittelbar zu messen. Die von ihm erhaltenen Werte steigen von 5300° beim Cd-Bogen in Argon von Atmosphärendruck bis auf 60000° im Kohlenbogen und sollen für verschiedene Stellen des Kohlenbogens von 5000 bis 60000° variieren. Dagegen ist die Gastemperatur nach zwei verschiedenen Verfahren mit im wesentlichen übereinstimmendem Ergebnis bestimmt. Ornstein[6]) und Mitarbeiter haben aus der Energieverteilung sowohl auf die Rotationen, wie auf die Schwingungen des CN-Moleküls auf Temperaturen von 6000 bis 7000° im Kern eines Gleichstrombogens von etwa 10 Amp. Stromstärke geschlossen. Durch ähnliche Messungen im Wechselstrombogen, wo die Temperatur von 5000 bis 9000° schwankt, haben sie wohl auch den zweifellos möglichen Einwand entkräftet, daß die gefundenen Temperaturen nach Art der von verschiedenen Seiten gemachten Beobachtungen[7]) durch die Bildungswärme des CN-Moleküls gegeben und mit der Gastemperatur nicht identisch seien. A. v. Engel und M. Steenbeck[8]) haben bei der geringeren Stromstärke von 2 Amp.

---

[1]) I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Gen. Electr. Rev. **27**, 769, 1924 (Table XV).

[2]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **10**, 156, 1931; **12**, 87, 1933.

[3]) W. de Groot, Physica **11**, 307, 1931.

[4]) M. N. Saha, ZS. f. Phys. **6**, 40, 1921.

[5]) W. B. Nottingham, Journ. Frankl. Inst. **206**, 43, 1928.

[6]) L. S. Ornstein u. W. R. v. Wijk, Proc. Amsterdam **33**, 44, 1930; L. L. Ornstein u. H. Brinkman, ebenda **34**, 33, 1931.

[7]) H. Beutler u. E. Rabinowitsch, ZS. f. phys. Chem. **139**, 482, 1928; (B) **6**, 233, 1929; W. Lochte-Holtgreeven, ZS. f. Phys. **67**, 590, 1931.

[8]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, l. c.

in N_2 und Luft die Gasdichte im Bogenkern durch die Absorption weicher Röntgenstrahlen und neuerdings von α-Strahlen gemessen und daraus Temperaturen von etwa 5000° errechnet. Der Fehler der Bestimmung wird dabei mit nur ± 350° angegeben.

Diese Zahlen liegen erheblich über den eine Zeitlang als gültig betrachteten Werten[1]). Sie legen die Vermutung nahe, daß die Temperaturionisation für die Leitfähigkeit der Bogengase verantwortlich ist, eine Anschauung, die schon von J. J. Thomson[2]) erörtert und von Grotrian[3]) mit den ihm zur Verfügung stehenden Daten der Ionisierungsspannung an einem Beispiel durchgeführt wurde. Wie Ornstein[4]) und v. Engel und Steenbeck[5]) aus ihren Rechnungen schließen, würde man mit den neuen Temperaturwerten imstande sein, den Ionisationsgrad im Bogen unter Anwendung der Eggert-Sahaschen Theorie zu bestimmen.

In der Tat ist dies nur zulässig, wenn sich der Nachweis des Temperaturgleichgewichts, sei es unmittelbar durch Versuche, oder rückwärts aus den Ergebnissen von Messungen oder Rechnungen bringen läßt. Im folgenden wird zur Berechnung von Ionisationsgraden die Sahasche Formel mehrfach benutzt, obwohl in einer Gasentladung, wie Langmuir gezeigt hat, die Teilchengruppen der Atome und Moleküle, der Ionen und der Elektronen keine einheitliche Temperatur haben. In diesem Falle sind keinerlei Aussagen über den Ionisationsgrad auf Grund der Formel mehr möglich, die die gleiche unbedingte Gültigkeit beanspruchen können, wie beim Gleichgewichtszustand. Es soll daher nur aus der Stetigkeit des Ionisationsgrades als Funktion der Temperatur geschlossen werden, daß bei nicht einheitlicher Temperatur der sich einstellende wahrscheinlichste Zustand aus dem bei einheitlicher Temperatur vorliegenden stetig hervorgeht und daß die Abänderung des Ionisationsgrades eine stetige Funktion der Größe der Störung sein wird. Das bedeutet, daß die Berechnung nach der Sahaschen Formel einen Annäherungswert liefert, der mit dem wirklichen Wert wenigstens größenordnungsmäßig übereinstimmt. Ferner sei angenommen, daß bei einer Erhöhung der mittleren Temperatur durch Erhöhung der Temperatur einer oder mehrerer Teilchengruppen der Ionisations-

---

[1]) W. Mathiesen, Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen. Leipzig 1921.

[2]) J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang durch Gase. Leipzig 1906. S. 444.

[3]) W. Grotrian, Ann. d. Phys. **47**, 141, 1915.

[4]) L. S. Ornstein u. H. Brinkman, Naturwissensch. **19**, 462, 1931; L. S. Ornstein, H. Brinkman u. A. Beunes, ZS. f. Phys. **77**, 72, 1932.

[5]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, l. c.

grad des Gases nicht abnehmen, sondern höchstens zunehmen kann. In diesem Falle stellen die auf Grund der Gastemperatur berechneten Ionisationswerte eine untere Grenze des tatsächlichen Ionisationsgrades dar.

Falls die Anwendung der Eggert-Sahaschen Gleichung zulässig ist, ist zur Berechnung des Ionisationsgrades noch die Kenntnis der Ionisierungsspannung des Bogengases erforderlich. Ornstein, Brinkman und Beunes[1]) haben auf Grund der von ihnen gemessenen Temperatur und der bekannten Ionisierungsspannungen der Bogengasbestandteile einen Wert für den Ionisierungsgrad im Kohlelichtbogen berechnet. Sie nehmen, um die beobachtete Stromdichte zu erhalten, an, daß ein beträchtlicher Teil der Elektronen im Kohlebogen von den Verunreinigungen niederer Ionisierungsspannung herrührt. Deren Menge scheint jedoch hierzu nach neuen Messungen von H. Hörmann[2]) zu gering zu sein.

2. Anhaltspunkte für die Größe der Ionisierungsspannung in frei brennenden Lichtbögen beliebiger Zusammensetzung lassen sich aus der Verstärkung der Linienspektren vor der Kathode gewinnen. Sie ist, wie das Verhalten der Lichtemission eines unterbrochenen Bogens gezeigt hat[3]), darauf zurückzuführen, daß die Ionen der Elemente in der Gassäule dem elektrischen Felde folgen und sich vor der Kathode ansammeln, bis das entstehende Konzentrationsgefälle der Zuwanderung im Bogenkern das Gleichgewicht hält. Die Erscheinung ist durch den Ionisierungsgrad und damit die Ionisierungsspannung des Elements bedingt und läßt gleichzeitig, da sie sich ja nur in der leitenden Zone des Bogens vollzieht, unmittelbare Schlüsse auf die Vorgänge im Bogenkern zu.

Während für die Elemente mit den niederen Ionisierungsspannungen von 4 bis 6 Volt die Intensität der Spektrallinien vor der Kathode des Kohlebogens ungefähr den hundertfachen Wert erreicht, wie in den anderen Teilen des Bogens, nimmt der Intensitätsunterschied für Elemente mit höheren Ionisierungsspannungen immer mehr ab. Bei Cu, Ag, Si mit 7 bis 8 Volt erreicht die Verstärkung noch etwa den Wert 10, ihre Abnahme von der Kathode aus auf die Intensität der Gassäule erfolgt allmählich auf einer Strecke von einigen Millimetern. Noch geringere Linienverstärkung ergeben Cd, Zn, B, während bei Pt der Effekt kaum noch, bei Au nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen ist. Bei Hg tritt bei Verdampfung sehr kleiner Mengen aus der Kathode eine schwache Intensitätsabnahme der Linien in Richtung zur Anode auf, während sie

[1]) L. S. Ornstein, H. Brinkman u. A. Beunes, ZS. f. Phys. **77**, 72, 1932.
[2]) Nach persönlicher Mitteilung.
[3]) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **76**, 39, 1932.

bei Verdampfung aus der Anode fehlt. Aus dieser Unsymmetrie darf geschlossen werden, daß auch Hg noch im Bogen wandert, wenn auch so wenig, daß die Linienverstärkung nur nachweisbar wird, falls die Dichtezunahme als Wirkung des Feldes und die Dichtezunahme in der Nähe des Verdampfungszentrums in gleichem Sinne wirken. Einzig bei den Spektren der Bogengase, wie der Kohlenstofflinie 2478 Å und den CN-Banden, die den Hauptteil der Emission ausmachen, ist es auf keine Weise möglich, eine Umsymmetrie nachzuweisen. Dies geht aus jeder Aufnahme hervor, die die spektrale Intensitätsverteilung der CN- und

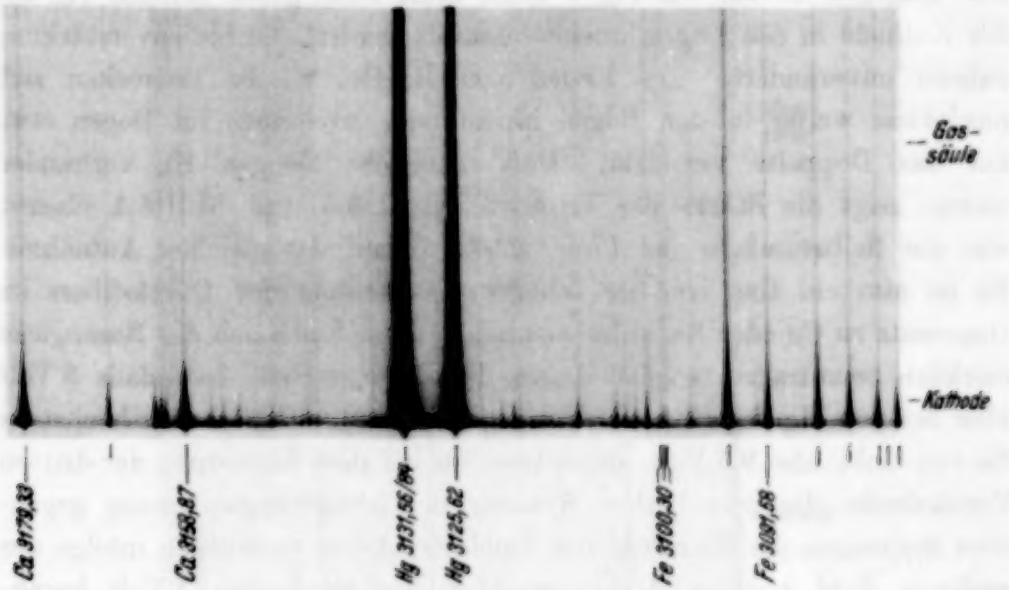

Fig. 1.

CO-Banden oder der Kohlenstofflinie 2478 Å über die Länge des Bogens wiedergibt. Diese Beobachtungen zeigen, daß alle Elemente bis zum Quecksilber stärker ionisiert sind als die Bogengase, daß also die Ionisierungsarbeit für das Bogengas größer als die des Quecksilbers sein muß. Nach oben hin ist sie zunächst nur durch die für die Hauptbestandteile des Bogens C und N gültigen Werte von etwa 14 Volt begrenzt. Ob sie die des Quecksilbers sehr übersteigt, läßt sich aus dem Einfluß bestimmen, den erhebliche Mengen von Hg-Dampf auf die Ionenbewegung im Bogen ausüben. Liegt die Ionisierungsarbeit ε des Bogengases über der ε_1 eines Zusatzes, so wird der Ionisierungsgrad im Verhältnis $e^{-\frac{\varepsilon-\varepsilon_1}{kT}}$ vergrößert, wenn das Bogengas bei gleicher Temperatur durch den Zusatz ersetzt wird. Das ergibt, wenn ε um 1, 2 und 3 Volt größer als ε_1, bei einer

Temperatur von 6000°, den 2,6-, 7- oder 18fachen Ionisierungsgrad des Bogengases. Der Ionisierungsgrad n^+/n der spurenweise vorhandenen Elemente niedriger Ionisierungsspannung müßte in diesem Falle auf 1/2,6, 1/4 oder 1/18 verringert werden, und die Verstärkung der Atomlinien vor der Kathode entsprechend zurückgehen. Daß derartige Erscheinungen auftreten, geht daraus hervor, daß in jedem Bogen durch Zusatz größerer Mengen von Alkali- oder von anderen Metallen, ebenso im Bogen zwischen Eisenelektroden, ja selbst noch zwischen Cu-Elektroden, die Ionenwanderung leicht zum Verschwinden zu bringen ist. Dagegen bleibt, wie Fig. 1 zeigt, auch wenn große Mengen Hg aus der Kathode in den Bogen hineinverdampft werden, die Linienverstärkung nahezu unverändert. Die Linien von B, Cu, Si, Fe erstrecken sich nur etwas weiter in den Bogen hinein oder erscheinen im Bogen etwa auf das Doppelte verstärkt. Daß erhebliche Mengen Hg vorhanden waren, zeigt die Stärke der Triplettlinien 3125,6 und 3131,6 Å ebenso, wie die Selbstumkehr der Linie 2536,5 Å auf der gleichen Aufnahme. Es ist also ein Gas von der Ionisierungsspannung des Quecksilbers im Gegensatz zu Cu oder Na nicht imstande, zu der Ionisation des Bogengases merklich beizutragen, so daß dessen Ionisierungsarbeit keinesfalls 3 Volt über der von Hg liegen kann. Für Hg selbst ist statt 10,4 Volt höchstens die von Gold, also 9,5 Volt, anzusetzen, da bei allen Elementen der dritten Vertikalreihe des periodischen Systems die Ionisierungsspannung gegenüber derjenigen der Elemente mit Dublettspektren vermutlich infolge der größeren Zahl höherer Anregungsstufen um wenigstens 1 Volt herabgesetzt ist[1]), so daß sich für das Bogengas eine mittlere Ionisierungsspannung von 10 bis 11 Volt ergibt.

Daß ε für das Bogengas erheblich unter 14 Volt liegen muß, geht aus einem weiteren Versuch hervor. Es müßten kleine Mengen Hg in einem Gase von 14 Volt mittlerer Ionisierungsspannung zu wenigstens 11% ionisiert sein. Dabei ist der Mitwirkung der Anregungszustände durch Annahme einer Ionisierungsspannung von 10 Volt für Hg Rechnung getragen und eine Bogentemperatur von 6000° eingesetzt. Bei einem Ionisierungsgrad von 11% würde Quecksilber aber an der Kathode stark angereichert sein, während auf jeder Aufnahme des Spektrums, wie Fig. 2 zeigt, auch bei sehr geringen Mengen Hg die Intensitätszunahme der Hg-Linien von der Anode zur Kathode an der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegt.

---

[1]) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **76**, 396, 1932.

Für ein Gas von der Ionisierungsspannung ε beim Druck p und der Temperatur T gestattet die Sahasche Gleichung den Ionisationsgrad x zu berechnen, falls außer dem Grundzustand nur der ionisierte Zustand vorhanden ist. Für ein Gasgemisch oder für ein einziges Gas, dessen Atome zum Teil in angeregten Zuständen sich befinden, tritt an Stelle von ε der Mittelwert $\bar{\varepsilon} = \frac{\Sigma_\nu n_\nu \varepsilon_\nu}{\Sigma n_\nu}$. Daß die Berechnung von x mit Hilfe der mittleren Ionisierungsspannung $\bar{\varepsilon}$ einen Sinn hat, lassen einfache Überlegungen erkennen, die zugleich zeigen, daß x größer oder gleich dem Werte

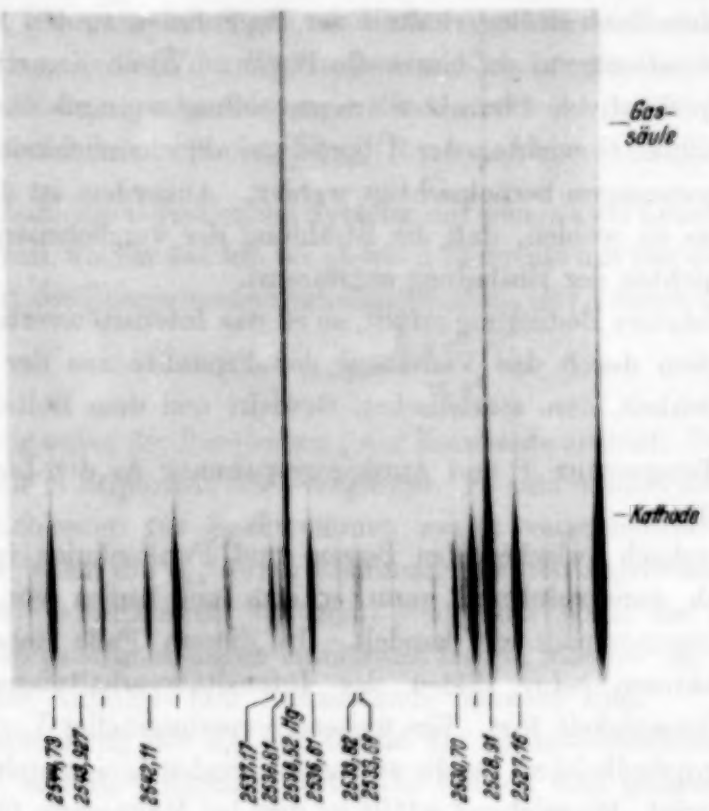

Fig. 2.

wird, der sich mit einer gleichen einheitlichen Ionisierungsspannung berechnet. Für unseren Fall des Kohlebogens folgt das Vorhandensein zahlreicher angeregter Zustände aus dem Erscheinen der höheren Serien, wie der Nebenserien bei den Alkalien und der Triplettserien bei den Erdalkalien. Die Ionisationsgleichung lautet, wenn h die Plancksche, k die Boltzmannsche Konstante bedeutet,

$$\frac{x^2}{1-x^2} = \frac{1}{p} \cdot \frac{(2\pi m)^{3/2} (k T)^{5/2}}{h^3} \cdot e^{-\frac{\bar{\varepsilon}}{k T}}. \qquad (1)$$

Für $p = 1$ Atm. oder 0,98 bar, ergibt sich, wenn man vorsichtigerweise für T nicht die höchsten Ornsteinschen Werte von 6700°, sondern nur 6000° setzt, mit

$$\bar{\varepsilon} = 10 \text{ Volt} \qquad x = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$$
$$\bar{\varepsilon} = 11 \text{ Volt} \qquad x = 8{,}36 \cdot 10^{-4}$$

als untere Grenze des Ionisationsgrades.

3. Die erhaltenen Ionisationsgrade sind unerwartet hoch. Unmittelbarere Aussagen über die Gesamtionisation lassen sich aus dem Auftreten der Funkenlinien bei verschiedenen Elementen gewinnen. Schon Saha[1]) schloß aus dem Intensitätsverhältnis der Bogenlinien zu den Funkenlinien auf den Ionisationsgrad in einem Ca-Bogen. Wenn derartige Schlüsse nicht nur qualitativen Charakter tragen sollen, so muß das Verhältnis der statistischen Gewichte, der Übergangswahrscheinlichkeiten und der Anregungsspannungen berücksichtigt werden. Außerdem ist die Versuchsanordnung so zu wählen, daß die Strahlung der verglichenen Linien den gleichen Schichten der Entladung entstammt.

Ist die letztere Bedingung erfüllt, so ist das Intensitätsverhältnis zweier Linien gegeben durch das Verhältnis der Produkte aus der Übergangswahrscheinlichkeit, dem statistischen Gewicht und dem Boltzmannfaktor, der durch Temperatur T und Anregungsspannung $h\nu$ der Linie zu $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ bestimmt ist.

Ein Vergleich zwischen den Bogen- und Funkenlinien ist besonders dann einfach durchzuführen, wenn es sich um Linien von annähernd gleicher Anregungsspannung handelt. In diesem Falle heben sich die Boltzmannfaktoren beim Bilden des Intensitätsverhältnisses mit hinreichender Genauigkeit fort. Ein weiterer experimenteller Vorteil ist, daß die Plattenempfindlichkeit für die zu vergleichenden Linien nicht wesentlich verschieden wird. Hinreichend erfüllt ist dies bei Magnesium für die ersten Glieder der Resonanzserie $1\,^2S - 2\,^2P_{12}$ und $1\,^1S - 2\,^1P$ des Bogen- und Funkenspektrums. Auch bei Calcium liegen die ersten Glieder der Resonanzserien nahe benachbart.

Die Wahrscheinlichkeit a_{ik} für einen spontanen Übergang zwischen zwei Zuständen i und k eines Atoms ist, abgesehen von Konstanten, nur von dem dem Übergang zugeordneten quantenmechanischen Dipolmoment abhängig. Dieses ist nach der Wellenmechanik bestimmt durch die Lösungen der Schrödingergleichung, in die, als für uns wesentlich, außer den Energie-

[1]) M. N. Saha, ZS. f. Phys. **6**, 40, 1920.

werten in erster Näherung nur die Haupt- und Nebenquantenzahlen eingehen. Daß eine Beziehung auch zwischen den a_{ik} für verschiedene Termsysteme besteht, wie es zwei verschiedene Elemente oder die neutralen und die ionisierten Atome des gleichen Elements sind, zeigt besonders deutlich der Thomas-Kuhnsche Summensatz[1]): $z = \sum_{k \gtrless i} f_{ik}$. Er sagt aus, daß die Summe der Oszillatorenstärken f_{ik} für alle vom Zustande i möglichen Übergänge k einschließlich der Übergänge ins Kontinuum stets gleich der Zahl z der Dispersionselektronen des Atoms ist. Der Wert f_{ik} für ein bestimmtes k ist dabei definiert als die Zahl von Elektronen pro Atom, die sich an dem Übergang beteiligen, und wird gegeben durch das Verhältnis n_{ik}/n, worin n_{ik} die Zahl der Elektronen im Kubikzentimeter ist, die einen bestimmten Übergang absorbieren, n die Gesamtzahl der Elektronen, die überhaupt absorbieren. So ist $\sum_{n} f_{ik}$ für das Atom eines Elements aus der dritten Reihe des periodischen Systems mit seinen zwei Leuchtelektronen doppelt so groß, wie für das Ion des gleichen Elements mit nur einem Leuchtelektron. Mit der Übergangswahrscheinlichkeit a_{ik} ist f_{ik} durch die Gleichung

$$a_{ik} = f_{ik}\, g_{ik}\, \frac{8\,\pi\, e^2\, \nu_{ik}^2}{m\, c^3} \tag{2}$$

verknüpft, die außer der Frequenz ν_{ik} nur Konstante enthält. Der Faktor g_{ik} bezeichnet die Multiplizität des Überganges. Es sind danach die Übergangswahrscheinlichkeiten für Spektrallinien zweier verschiedenartiger Atome vergleichbar, wenn die a_{ik} durch Rechnung aus den zugeordneten Schrödingerschen ψ-Funktionen bestimmt sind, oder wenn die f-Werte sich etwa aus Dispersionsmessungen entnehmen lassen, falls nur die statistischen Gewichte der Anfangs- und Endzustände bekannt sind.

Die Berechnung der a_{ik} auf Grund der Quantenmechanik ist bisher nur für H[2]) und He[3]) durchgeführt. Die f-Werte sind gemessen für einen Teil der Alkalien[4]) und für einige Linien von Cd, H, Hg, die in einem mit Quarzoptik zugänglichen Bereich liegen[5]). Die Zahl z der Dispersionselektronen ist bekannt bei H und He, wo sie 1 und 2 beträgt, ferner hat Wolfsohn[6]) für Hg den Wert 3 bis 3,6 aus Dispersionsmessungen ab-

[1]) W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 406, 1925; W. Thomas, Naturwissensch. **13**, 627, 1925.

[2]) N. Y. Sugiura, Journ. de phys. et le Radium (6) **8**, 113, 1927.

[3]) J. P. Vinti, Phys. Rev. **42**, 632, 1932; J. A. Wheeler, ebenda **43**, 258, 1933.

[4]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **71**, 720, 1931.

[5]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ebenda **65**, 207, 1930.

[6]) G. Wolfsohn, ebenda **63**, 634, 1930.

geleitet. Mit Hilfe dieser Werte lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten oder Oszillatorenstärken in der Erdalkalienreihe abschätzen. Der Intensitätsvergleich soll durchgeführt werden zwischen dem ersten Glied $1\,^1S - 2\,^1P$ der Hauptserie eines Systems von Singulettlinien und dem eines Dublettsystems $1\,^2S - 2\,^2P_{1_2}$. Bei den Singulettsystemen ist bekannt der Wert für He[1]) $f = 0{,}266$. Für die schweren Elemente der zweiten Reihe steigen anscheinend die f-Werte an, denn für Hg 1849 Å liegt f zwischen 0,713 und 0,956. Ebenso steigt für die Dublettspektren f von 0,416 bei Wasserstoff auf 0,75 bei Li[2]) und 0,975 bei Na. Die f-Werte der ersten Hauptserienglieder würden danach für die Erdalkalien über 0,41 aber unter 1,0 liegen, für die neutralen Atome zwischen 0,266 und 0,95. Es ist jedoch noch die relative Höhe der Termwerte oder Energien, verglichen mit der Energie der Seriengrenze bei der Verteilung der Gesamtoszillatorenstärke z auf die einzelnen f-Werte, zu berücksichtigen. Wird abgesehen von den in Einzelfällen auftretenden Störungen, wie es z. B. die von Trumpy[3]) bestätigte Anomalie der f-Werte bei Li ist, so ist zu vermuten, daß der Wert von $\int e\psi\bar{\psi}d\tau$ für Übergänge, die zu demselben Endterm führen, mit wachsender Quantenzahl um so schneller abnimmt, je größer das Verhältnis aufeinanderfolgender Termwerte ist. Diese gewiß grobe Regel, der die Vorstellung zugrunde liegt, daß $\int \psi\bar{\psi}d\tau$ um so größer sein sollte, je mehr die ψ-Funktionen von Anfangs- und Endzustand sich überdecken, bestätigt sich z. B. bei He und Hg, wo f von 0,266 auf 0,95 steigt, oder bei He und H, wo $f = 0{,}266$ und 0,41 für das erste Glied der Hauptserie beträgt, ebenso für H und Na oder Li. Die experimentellen Daten gestatten keine weitere Prüfung. Es ist danach wenigstens erlaubt anzunehmen, daß die f-Werte der ersten Hauptserienglieder von He zu Hg oder von H zu Na nicht von Element zu Element gleichmäßig zunehmen, sondern daß die Zunahme vor allem zwischen H und Li in der ersten Reihe und zwischen He und Be in der Erdalkalireihe erfolgt, da zwischen H und Li und zwischen He und Be die Energie des ersten Seriengliedes relativ zur Energie der Seriengrenze sich stark ändert.

Es soll daher $f = 0{,}9$ für die Ionen, $f = 0{,}7$ für die Atome angenommen werden, so daß das Verhältnis f/f_+ der Oszillatorenstärken $= 1{,}3$ wird. Wegen der Unsicherheit der Interpolation wird ein Fehler von $\pm 20\%$ nicht ausgeschlossen sein.

---

[1]) J. P. Vinti, Phys. Rev. **42**, 632, 1932; J. A. Wheeler, ebenda **43**, 258, 1933.

[2]) R. Ladenburg u. E. Thiele, ZS. f. Phys. **72**, 697, 1931.

[3]) B. Trumpy, ebenda **57**, 787, 1929.

Die statistischen Gewichte sind in den f-Werten schon enthalten. Sie wären für die benutzten Resonanzlinien leicht zu berechnen, da der Grundzustand einfach ist und in den Sommerfeld-Hönlschen Summenformeln schon der Zähler $2j + 1$ die Multiplizität beim Singulettspektrum 3, beim Dublettspektrum 6 angibt.

Es wird damit das gesuchte Verhältnis J^+/J für die ersten Glieder der Resonanzserien in der Erdalkalireihe gleich dem Verhältnis f^+/f der f-Werte mal dem Verhältnis b^+/b der Boltzmannfaktoren mal Ionisationsgrad $\frac{n^+}{n}$ oder der Ionisationsgrad $\frac{n^+}{n} = \frac{J^+}{J} \cdot \frac{b}{b^+} \cdot \frac{f}{f^+}$ mit einem Fehler von $\pm 20\%$.

Eine Messung des wahren Intensitätsverhältnisses der Bogenlinien zu den Funkenlinien ist nur möglich, wenn die Störungen beseitigt werden, die von der niedrigeren Temperatur in den äußeren Schichten des Bogens herrühren. Der Ionisierungsgrad ist im Mantel geringer, daher tritt das Spektrum des Ions zurück. Die Strahlung des Atoms entstammt also dickeren Schichten. Andererseits wird die Strahlung der Atome in den äußeren kühleren Schichten so stark absorbiert, daß die Resonanzserien des Bogenspektrums meist selbstumgekehrt erscheinen, während Ionen im Bogenmantel in zu geringer Zahl vorhanden sind, um die Resonanzserien des Funkenspektrums allzusehr zu schwächen. Ob der Einfluß der größeren Schichtdicke oder die Absorption im Bogenmantel überwiegt, hängt vor allem von der Dampfdichte, aber auch von anderen Umständen ab.

Die Strahlung des Lichtbogens von der Absorption in dem kühleren Dampfmantel zu befreien, gelingt mit Hilfe der Ionenwanderung, die dazu führt, daß die Elemente sich vor der Kathode um so mehr ansammeln, je niedriger ihre Ionisierungsspannung ist. Der hohen Konzentration dort entspricht eine Verarmung der Gassäule an allen leichter ionisierbaren Stoffen, die von dem elektrischen Felde schnell fortgeführt werden. Wird ein Element nur aus der Kathode verdampft, so ist es in der Gassäule schon in einigen Millimetern Entfernung nur noch in Spuren vorhanden, und die Umgebung der Anode bleibt fast völlig frei. Die Strahlung der vor der Kathode lagernden Glimmschicht, die in Richtung der Bogenachse durch die längs durchbohrte Anode austritt, hat keinen kühlen Dampfmantel durchsetzt und darf keine Selbstumkehr zeigen (Fig. 3). Es entsteht also eine Lichtquelle, ähnlich dem von Cario[1]) angegebenen Entladungsrohr,

[1]) G. Cario u. W. Lochte-Holtgreeven, ZS. f. Phys. **42**, 22, 1927.

nur ist das strömende Gas, das dort die Bildung einer unangeregten Gasschicht verhindert, ersetzt durch die Ionenbewegung im Lichtbogen.

Die Anode muß von dem Element, dessen Spektrum aufgenommen wird, so weit frei sein, daß sich in der Durchbohrung keine Dampfmenge bilden kann, die hinreicht, um Absorption hervorzurufen. Sie darf, um dieser Bedingung zu genügen, als Kathode eines Kohlebogens bei spektroskopischer Prüfung nur im Brennfleck noch die stärksten Resonanzlinien zeigen. Dieser Reinheitsgrad ist bei den erhältlichen Spektralkohlen nachweisbar für Tl vorhanden. Er ist für Fe, Ti, Hg, La, Li, Na, Ge, Al und andere Elemente bisher lediglich nach dem Verfahren von Heyne[1]) durch Ausglühen im Kohlerohrofen in strömendem N_2 und H_2 oder in N_2 und Cl_2 bzw. CCl_4 zu erreichen.

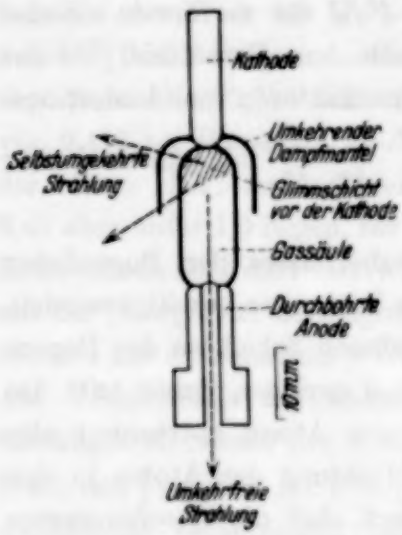

Fig. 3.

Die Anordnung der Elektroden ist nicht ganz gleichgültig. Liegt die Bogenachse senkrecht, und die Kathode befindet sich oben, so geraten oft herabfallende Teile der Substanz in die durchbohrte Anode, aus deren feldfreiem Hohlraum sie auch als Ionen nicht abwandern. Ordnet man die Anode oben an, so müssen die über ihr angebrachten optischen Teile durch Absaugvorrichtungen vor dem aufsteigenden heißen Luftstrom geschützt werden. Besser ist, den Bogen horizontal zu brennen. Er krümmt sich zwar nach oben, kann aber durch das Feld eines kleinen Magneten gerade gerichtet werden, der an geeigneter Stelle über, oder bequemer, aber weniger wirksam, unter dem Bogen angebracht wird.

Diese einfache Anordnung lieferte bei 10 bis 12 mm Bogenlänge die Spektren der Elemente von weniger als 7 Volt Ionisierungsspannung weitgehend umkehrfrei. Der Elektrodenhalter war um eine durch den Kathodenbrennfleck gehende senkrechte Achse auf einem Zeissstift drehbar, und es war so möglich, die Kathodenzone des Bogens abwechselnd durch die Anode und quer zur Achse abzubilden. Fig. 4, a bis c zeigt Resonanzliniengruppen von Mg, Fe und Ni mit einem Quarzspektrographen bei 20 sec Belichtungszeit mit etwa 10 Amp. Stromstärke aufgenommen. Die Linienumkehr tritt bei den Queraufnahmen stark auf, während die Aufnahmen durch die Anode wesentlich umkehrfreie Linien ergeben. Die Li-Linie 6707 Å gestattete

[1]) G. Heyne, ZS. f. angew. Chem. **43**, 711, 1930; **45**, 612, 1932.

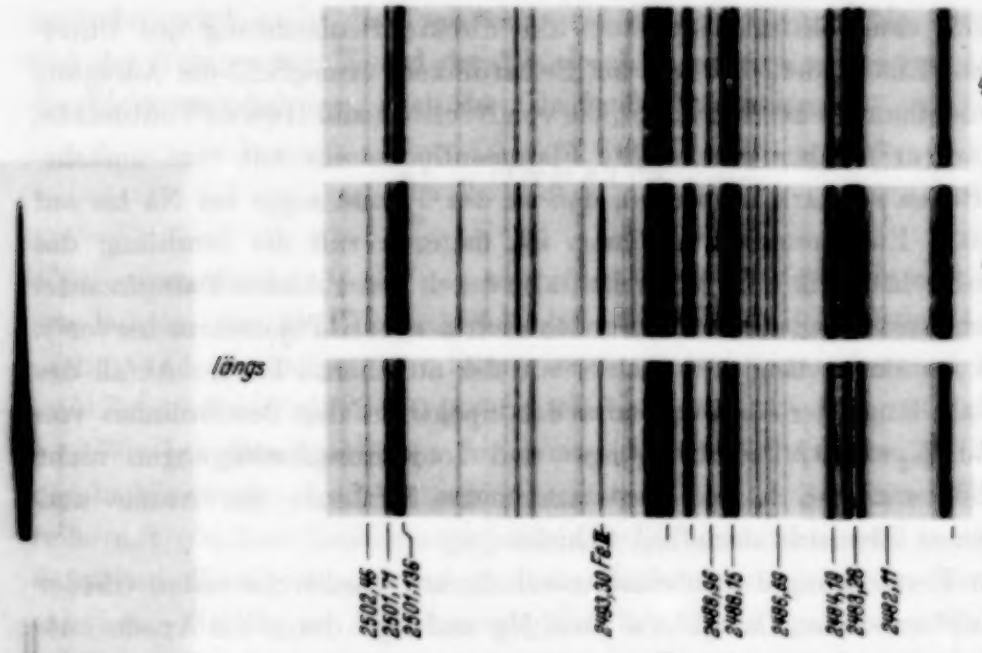

Fig. 4 b.

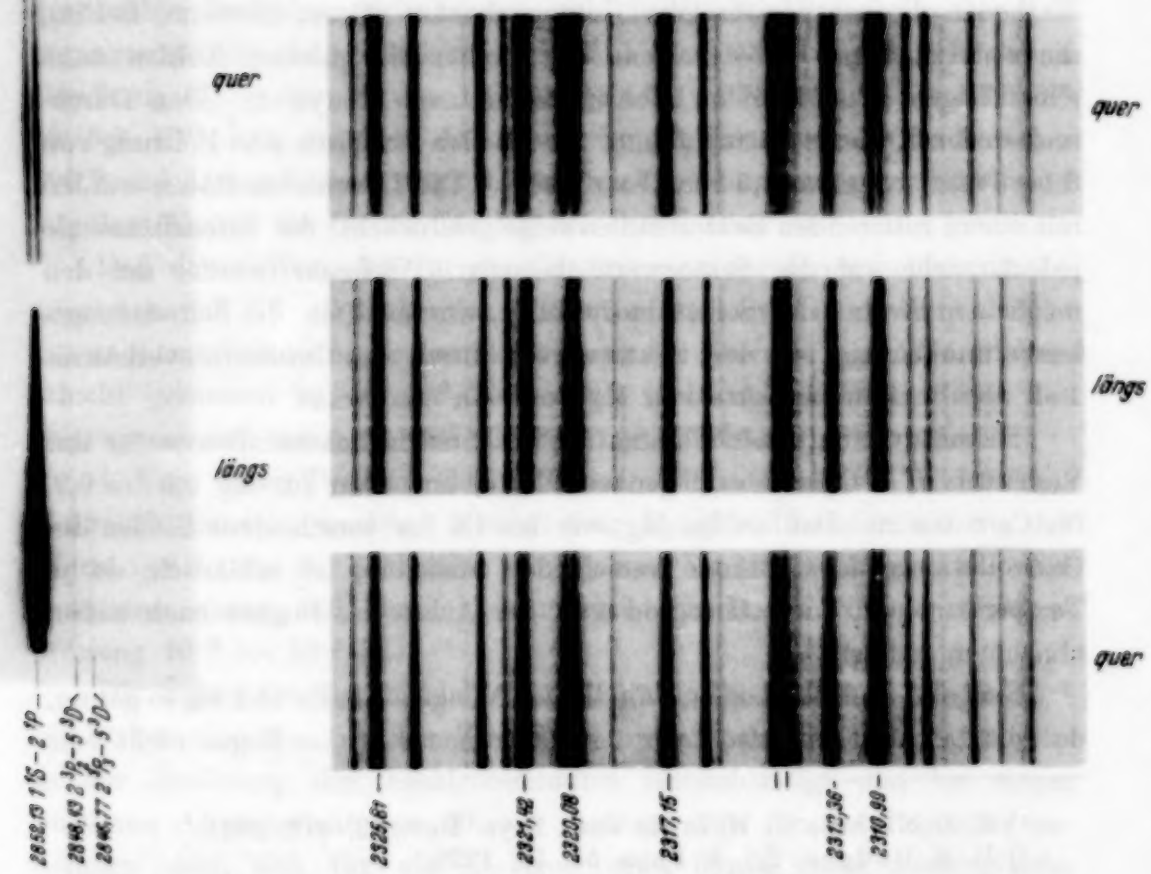

Fig. 4 a. Fig. 4 c.

Fig. 4. Beseitigung von Selbstumkehr bei Resonanzlinien von Magnesium (a) Eisen (b) und Nickel (c). Die Queraufnahmen zeigen starke Selbstumkehr im Gegensatz zu den Längsaufnahmen.

mit Hilfe eines Gitterspektroskops die direkte Beobachtung des Unterschiedes. Eine andere Prüfung auf Selbstumkehr ermöglicht die Anregung von Linienfluoreszenz. Es gelingt, die von Nichols und Howes[1]) entdeckte, von Badger[2]) näher untersuchte Flammenfluoreszenz mit dem umkehrbaren Bogen so stark anzuregen, daß sie bei Tl und sogar bei Na bis auf etwa 10 m Entfernung zu erkennen ist, dagegen ruft die Strahlung des gleichen Lichtbogens quer zur Achse, also durch den kühleren Dampfmantel hindurch, keine oder wie bei Tl, nur schwach sichtbare Fluoreszenz hervor[3]).

Da im Bogen längs der Achse, wie der annähernd lineare Abfall des Potentials längs der Gassäule und das Spektrum der Bandenlinien von CN und N_2 zeigt, die Anregungs- und Ionisierungsbedingungen nicht wesentlich variieren können, entstammt die Strahlung der Atome und Ionen eines Elements derselben Schicht.

Zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse wurden die ersten Glieder der Hauptserien von Ca und Ca^+ und Mg und Mg^+ durch die Anode aufgenommen und die Linienintensitäten photometrisch gemessen. Als Kathoden dienten gewöhnliche Homogenkohlen (Gebr. Siemens, Berlin), die stets Mg und Ca enthalten, als Anoden die gleichen Kohlen nach einstündigem Ausglühen im Kohlerohrofen nach Heyne[4]). Der Durchmesser der Kathode betrug 5 mm, die Anoden erhielten eine Bohrung von 3 bis 5 mm, bei etwa 1,5 mm Wandstärke. Die Linienintensitäten wurden mit einem rotierenden Sektor stufenweise geschwächt, die Intensitätsskale jedoch nicht auf die Sektorwerte bezogen. Vielmehr wurde, um den möglichen Einfluß der Selbstabsorption[5]) auszuschalten, die Schwärzungskurve unabhängig von den Sektorwerten durch das Intensitätsverhältnis 1 : 2 der Resonanzdubletts von Mg^+ und Ca^+ kalibriert.

So erhält man unter Elimination des Schichtdickeneinflusses für das Verhältnis J^+/J hinreichend genaue Werte, und zwar für Mg 0,5 bis 0,9, für Ca 8 bis 20. Daß sie bei Mg, wie bei Ca für verschiedene Stellen der Gaswolke vor der Kathode verschieden ausfallen, ist erklärlich, da ja Temperatur und Ionisationsgrad von der Achse des Bogens nach außen abnehmen müssen.

Sind die im Kohlebogen befindlichen Mengen von Ca und Mg so gering, daß die Leitfähigkeit, also auch die Elektronendichte im Bogen nicht sehr

---

[1]) E. L. Nichols u. H. L. Howes, Phys. Rev. **23**, 472, 1924.
[2]) R. M. Badger, ZS. f. Phys. **55**, 56, 1929.
[3]) R. Mannkopff, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **14**, 16, 1933.
[4]) G. Heyne, l. c.
[5]) R. Minkowski, ZS. f. Phys. **63**, 188, 1930.

verändert wird, so ist der Ionisationsgrad n^+/n für Ca und Mg, abgesehen von der Temperatur T und der Ionisierungsspannung ε, bestimmt durch die Elektronendichte n_e nach der Gleichgewichtsbedingung

$$n_e \cdot \frac{n^+}{n} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \qquad (3)$$

n^+/n setzen wir dem Verhältnis der Linienintensitäten $J^+/J \cdot 1{,}3$ gleich, da der Faktor, der die Übergangswahrscheinlichkeiten, die statistischen Gewichte und die Boltzmannfaktoren enthält, für die verglichenen Bogen- und Funkenlinien gleich 1,3 gesetzt werden konnte.

Wie bei allen Elementen der zweiten Vertikalreihe ist bei Mg und Ca der Ionisierungsgrad erhöht gegenüber den Elementen der ersten Vertikalreihe mit gleichen Ionisierungsspannungen[1]), vermutlich, weil infolge des doppelten Termsystems eine größere Zahl von angeregten Zuständen existiert. Bei Mg ist ε höchstens gleich dem für Al geltenden Wert von 6,1 Volt. Für Ca erhält man 4,6 Volt in der Annahme, daß die Differenz der beiden Ionisierungsspannungen sich durch die Mitwirkung der Anregungszustände nicht erhöhen wird. Mit $T = 6000^0$ ergibt sich so aus Gleichung (3) n_e für Mg zu $1{,}7 \cdot 10^{16}$ bis $3{,}1 \cdot 10^{16}$, für Ca zu $1{,}3 \cdot 10^{16}$ bis $3{,}2 \cdot 10^{16}$. Da die Zahl der Atome im Kubikzentimeter für Luft bei 6000^0 und Atmosphärendruck $1{,}3 \cdot 10^{18}$, wird der Ionisierungsgrad x sowohl aus den Werten für Ca wie für Mg berechnet, etwa 10^{-2}.

Daß dieser Wert den für die Gassäule aus der Ionenwanderung abgeleiteten von $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ übersteigt, führt zu keinem Widerspruch, da das Intensitätsverhältnis in der unmittelbar vor der Kathode lagernden Glimmschicht gemessen ist, in der die leichter ionisierbaren Bestandteile des Bogengases sich sammeln und die Elektronendichte erhöhen müssen.

4. Von dieser Deutung der Differenz soll im folgenden jedoch kein Gebrauch gemacht werden. Ebenso mag die gute Übereinstimmung der Werte von n_e aus der Ionisation von Ca und Mg eine zufällige sein. Wir benutzten einzig, daß der Ionisierungsgrad im Bogen von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} ist.

Die bisher für den Kohlebogen als gültig betrachteten Werte 10^{-4} bis 10^{-5} werden also um das 100fache überschritten. Da, auch wenn man in der Rechnung den Elektronenradius vernachlässigt und bei einem mittleren Atomgewicht von 20, wie man es etwa für das Bogengas annehmen darf, sich für ein Elektron etwa 50mal mehr gaskinetische

[1]) R. Mannkopff, l. c.

Zusammenstöße in der Sekunde errechnen als für ein Atom, fällt bei einem Ionisierungsgrad von $3 \cdot 10^{-3}$ auf 6 Zusammenstöße, die ein Atom erfährt, ein Elektronenstoß. Das bedeutet, daß Anregung und Ionisierung im Lichtbogen fast ausschließlich durch Elektronenstoß erfolgen, da die Wahrscheinlichkeit der Anregung oder Ionisierung bei Elektronenstoß nach Überlegungen von Franck[1]) und daran anschließenden Versuchen von Kirschstein[2]), Beeck[3]) und Brasefield[4]) und anderen um mehrere Zehnerpotenzen größer sein sollte, als bei Stößen von Atomen oder Ionen untereinander.

Da also für Anregung und Ionisierung die Elektronentemperatur, nicht die Gastemperatur maßgebend ist, wäre der Schluß auf das Vorliegen von Temperaturionisation keineswegs bindend, den Ornstein[5]) aus den hohen Gastemperaturen zieht, falls wirklich die Elektronentemperaturen, wie Nottingham[6]) bewiesen zu haben glaubt, die Gastemperaturen erheblich übersteigen.

Obwohl die Anregung der Atome lediglich durch Elektronenstoß erfolgen sollte, ist eine Bestimmung der Elektronentemperatur aus der Besetzung der Anregungszustände, also aus der Strahlung nicht ohne weiteres möglich. Vielmehr ist die Besetzung der Anregungszustände noch bedingt durch die Ausbeute an Stößen zweiter Art zwischen den Atomen untereinander und zwischen Atomen und Elektronen, und solange die letztere unbekannt ist, kann nicht mit Bestimmtheit ausgesagt werden, wie die Anregungstemperatur sich zwischen Elektronen- und Gastemperatur einstellt.

Dagegen läßt sich aus den Ionisierungsgraden $\frac{n_1^+}{n_1} = x_1$ und $\frac{n_2^+}{n_2} = x_2$ zweier Elemente ein Wert für die Elektronentemperatur T_e ableiten, da ebenso, wie die Ionisation auch ihr inverser Vorgang, die Wiedervereinigung ohne Mitwirkung der Atome verläuft, also für den Ionisationsgrad nur die Elektronentemperatur maßgebend sein kann. Wir dividieren die beiden Ionisationsgleichungen (3) und erhalten

$$\frac{x_1}{x_2} = e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}}, \quad T_e = \frac{k(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\ln \frac{x_1}{x_2}}. \tag{4}$$

---

[1]) J. Franck, ZS. f. Phys. **25**, 312, 1924; siehe auch L. Nordheim, ebenda **36**, 496, 1926.

[2]) B. Kirschstein, ebenda **60**, 184, 1930.

[3]) O. Beeck, ebenda **76**, 799, 1932; Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 311, 1930.

[4]) Ch. J. Brasefield, Phys. Rev. **42**, 11, 1932; daselbst weitere Literatur.

[5]) W. B. Nottingham, l. c.

[6]) L. S. Ornstein u. H. Brinkmann, Naturwissensch. **18**, 462, 1931

Hieraus kann T_e bestimmt werden, wenn $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ bekannt ist. Da die Elektronentemperatur nicht unter der Gastemperatur liegen kann, kommt es nur darauf an, eine obere Grenze der Elektronentemperatur festzulegen. Hierzu genügt die Annahme, daß die Differenz der Ionisierungsspannungen $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ im Lichtbogen durch Mitwirkung der höheren angeregten Atomzustände sich nicht vergrößert hat, obwohl ihre in die Ionisationsgleichung eingesetzten Absolutwerte nur als roh geschätzte obere Grenze gelten können. Eine Bestätigung mag man darin sehen, daß der so verschiedene Ionisationsgrad von Mg und Ca mit den benutzten Ionisierungsspannungen doch auf die gleichen Elektronendichten geführt hat.

Mit $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ als Parameter ist die Elektronentemperatur T in Fig. 5 als Funktion von x_1/x_2 abgetragen. Für die gemessenen Werte für den Kohlebogen $\frac{x_{Ca}}{x_{Mg}} \geqq 15$ und eine Differenz der Ionisierungsspannungen 7,6 und 6,1 von 1,5 Volt entnehmen wir einen Höchstwert der Elektronentemperatur von 6400°. Allerdings ist dieser Wert gegen Fehler in der

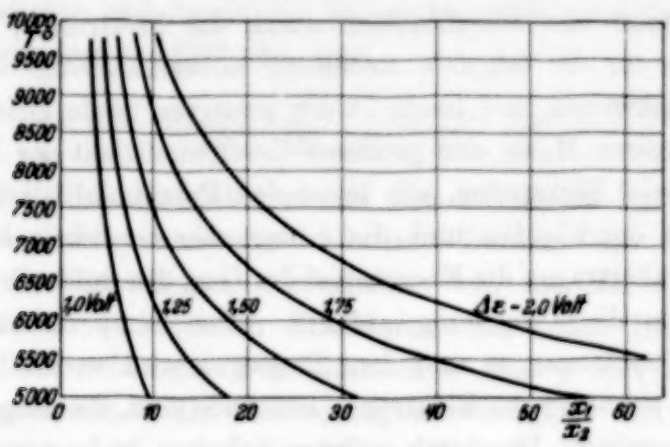

Fig. 5.

Bestimmung von x_1/x_2 recht empfindlich. Trotzdem ist er völlig unvereinbar mit den Temperaturen 9000 bis 60000°, die Nottingham[1]) mit Hilfe von Langmuirsonden bestimmt hat. Als Sonden dienten ihm dünne Drähte, die schnell durch den Bogen bewegt wurden, um sie vor dem Durchschmelzen zu bewahren. Bei Deutung der Messungen sind offenbar die Störungen der Entladung durch die Sonden nicht berücksichtigt. In den Langmuirschen Arbeiten wird auf die Diskussion dieser Frage stets größter Wert gelegt. Wie A. v. Engel und M. Steenbeck[2]) nachgewiesen haben, erreichen Sonden im Bogen nur eine

[1]) W. B. Nottingham, Journ. Frankl. Inst. **206**, 43, 1928.

[2]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **10**, 155, 1931.

Temperatur, die etwa 2000° unter der des Gases liegt. Sie umgeben sich also mit einer kühleren Gasschicht, in der Wiedervereinigung der eindringenden Ionen und Elektronen zu erwarten ist. Werden hierbei die langsamen Elektronen bevorzugt, so muß das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung sich zu höheren Werten verschieben, also eine höhere Temperatur ergeben, als der Elektronentemperatur entspricht. Auch an die stärkere Absorption langsamer Elektronen durch die Atome infolge der für kleinere Geschwindigkeiten höheren Wirkungsquerschnitte ist bei Deutung der Nottinghamschen Messungen zu denken. Da weder die Größe der Wiedervereinigung noch der Absorption annähernd zu schätzen sind, lassen Nottinghams Sondenmessungen wohl kaum die Bestimmung von Elektronentemperaturen in der Gassäule des Bogens zu.

5. Falls der Ionisierungsgrad in einer Gasentladung bekannt ist, sind Aussagen über die Elektronentemperatur auch aus der Betrachtung des Energieübergangs zwischen den Ladungsträgern und den Atomen und Molekülen des Gases zu gewinnen. Die Energieaufnahme aus dem elektrischen Felde erfolgt fast ausschließlich durch die Elektronen, der Anteil der Ionen kann für die folgende Rechnung unberücksichtigt bleiben, da die Zahl der Elektronen und Ionen in der positiven Säule gleich ist, also wegen der geringeren Masse und größeren Geschwindigkeit der Elektronen etwa 100mal soviel Elektronen, wie Ionen den Potentialabfall V zwischen den Elektroden durchlaufen und die entsprechende Arbeit eV leisten. Die Elektronen übertragen die Energie auf das Gas, das sie durch Strahlung oder Leitung an die Umgebung abführt. Der Temperaturunterschied zwischen dem Elektronengas und dem Bogengas wird vermutlich um so geringer sein, je schneller die Elektronen imstande sind, die aufgenommene Energie weiterzugeben. Die durch mehrere Arbeiten im letzten Jahrzehnt vermittelte Kenntnis der Ausbeute beim Stoß zwischen Elektronen und Atomen und Molekülen erlaubt es, unter naheliegenden Annahmen über die Häufigkeit der inversen Vorgänge die Abkühlungsdauer des Elektronengases abzuschätzen. Damit wird die Berechnung der räumlichen Wärmeleitung zwischen Elektronen und Gas auf Grund des einfachen Newtonschen Abkühlungsgesetzes $-\mathrm{d}w = k(T_1 - T_0)\,\mathrm{d}t$ möglich. Da die in dem kleinen Zeitraum $\mathrm{d}t$ von den Elektronen abgegebene Wärmemenge $\mathrm{d}w$ im Gleichgewichtszustande gleich der zugeführten Energie $L\,\mathrm{d}t$ sein muß, also

$$-\mathrm{d}w = L\,\mathrm{d}t, \quad \text{folgt} \quad \frac{L}{k} = T_1 - T_0. \tag{5}$$

L, die Arbeitsleistung des Stromes im Kubikzentimeter, ist bekannt. Die Konstante k, die dem Wärmeleitvermögen entspricht, ist aus folgender

Überlegung zu gewinnen. Es werde die Energiezufuhr plötzlich unterbrochen, das Elektronengas wird dann seinen Temperaturüberschuß $(T_1 - T_0)$ in der Halbwertszeit τ zur Hälfte abgegeben haben. Seine Temperatur T sinkt dabei nach dem Gesetz

$$T - T_0 = (T_1 - T_0)\, e^{-\frac{k t}{m c}}$$

von ihrem Ausgangswert T_1 auf den T_0 des Gases ab. Für die Halbwertszeit τ wird

$$\frac{T_1 - T_0}{T - T_0} = 2, \quad \text{also} \quad k = \frac{m c}{\tau} \ln 2. \tag{6}$$

Es sind also zur Berechnung von $T - T_0$ erforderlich außer der Kenntnis der Leistung für den Kubikzentimeter, die Wärmekapazität des Elektronengases $m \cdot c$ und die Halbwertszeit τ. Die Wärmekapazität des Elektronengases ist gleich der eines einatomigen Gases von gleichem Druck und gleicher Temperatur. Seine Dichte ist gleich Gasdichte mal Ionisierungsgrad. Da die Gasdichte und damit die Wärmekapazität eines Gases bei 6000^0 etwa $^1/_{22}$ derjenigen bei 273^0 abs., wird

$$m c = (m c)_{\text{Gas}} \cdot \frac{1}{22} \cdot \frac{n^+}{n} = 1{,}07 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{n^+}{n}.$$

L ist für einen Kohlebogen mit $9{,}4 \cdot 10^2$ cal/sec · cm^3 anzunehmen, ein Wert, der sicher nicht zu hoch ist. Daraus folgt $T_1 - T_0 = 1{,}27 \cdot 10^7 \cdot \tau \cdot n/n^+$. Es soll nun versucht werden, die Halbwertszeit τ mit Hilfe der bisher vorliegenden Erfahrungen über den Energieaustausch bei Stößen abzuschätzen. Für elastischen Stoß[1]) läßt sich, wenn m die Elektronenmasse, v die Elektronengeschwindigkeit und M die Atommasse bedeutet, und wenn die Atome als ruhend betrachtet werden, der mittlere Energieverlust für einen Stoß zu $\frac{m}{M} \cdot \frac{m}{2} v^2$ angeben. Da der inverse Vorgang mit gleicher Ausbeute verläuft, darf mit diesem Wert auch gerechnet werden, falls die Geschwindigkeit der Atome nicht mehr vernachlässigt werden kann, wenn also beide Vorgänge zusammenwirken. Daher ist die Stoßzahl z, die ein Elektron machen muß, um seinen halben Energieüberschuß abzugeben, mit Hilfe einer einfachen Reihe zu berechnen als $z = \frac{\log \frac{1}{2}}{\log\left(1 - \frac{2m}{M}\right)}$. Für leichte Atome, wie He, folgt daraus $\tau = 7{,}9$

[1]) Siehe z. B. J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin 1926. S. 37.

$\cdot 10^{-8}$ sec, für schwere, wie Hg, $\tau = 3{,}8 \cdot 10^{-7}$ sec bei Atmosphärendruck und 6000°. Für verschiedene Werte von τ und n/n^+ ist der Überschuß der Elektronentemperatur T_1 über die Gastemperatur T_0 aus der Fig. 6 zu entnehmen, die $T_1 - T_0$ als Funktion von τ mit dem Parameter $\frac{n}{n_+}$ darstellt. Für den Kohlebogen erhält man bei einem Ionisationsgrad von $3 \cdot 10^{-3}$ und mit $\tau = 10^{-7}$ sec den Wert 450°.

Gibt das Elektronengas außer durch elastische Stöße auch durch Anregung von Quantensprüngen Energie ab, so ist die Zeit τ, in der ein Elektron seine halbe Energie im Mittel verliert, kleiner, weil die Energieabgabe schneller erfolgt.

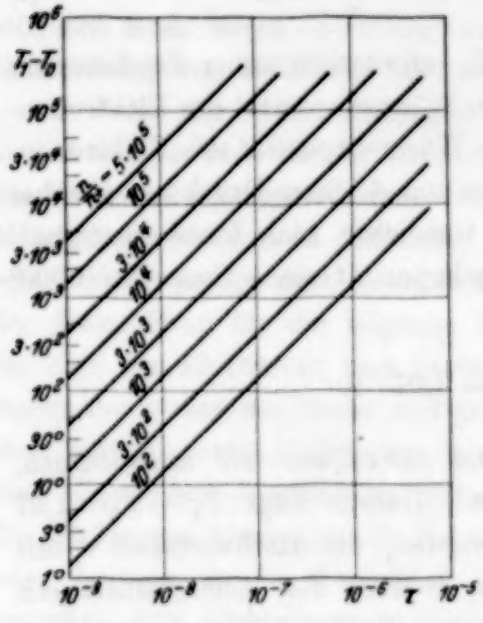

Fig. 6.

Jedoch kann der Energieverlust der Elektronen durch Anregung von Quantensprüngen aus der Ausbeute an anregenden Stößen allein nicht berechnet werden. Die Elektronen geben nicht nur Energie ab, sondern gewinnen auch Energie zurück durch Stöße zweiter Art mit angeregten Atomen, so daß anscheinend den angeregten Atomen nur die Energie zur Weitergabe bleibt, die sie nicht wieder an die Elektronen verloren haben.

Der Energieaustausch zwischen den Elektronen und den Anregungszuständen wird dadurch bestimmt sein, ob Stöße zweiter Art selten oder häufig sind. Im ersten Falle gewinnen die Elektronen keinen merklichen Bruchteil ihrer abgegebenen Energie durch Stoß zweiter Art zurück. Um wieviel dann die Elektronentemperatur über der Temperatur der angeregten Zustände liegt, ergibt sich aus Gleichung (6), wenn man die Halbwertszeit τ aus der Ausbeute an anregenden Stößen berechnet, die in einer Anzahl von typischen Fällen mit der erforderlichen Genauigkeit bekannt ist[1]).

Im zweiten Falle gewinnen die Elektronen einen überwiegenden Teil der Energie durch Stoß zweiter Art mit den Anregungszuständen zurück. Es ist nun nicht möglich, daß durch einen Vorgang, wie es die Stöße zweiter Art sind, die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes verzögert wird.

[1]) J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin 1926. S. 170; R. Seiler, l. c.

Es würde das zu der Folgerung führen, daß das Wärmeleitvermögen zwischen Elektronen und Gas von der Temperatur abhinge oder daß im Gleichgewichtszustand die Elektronentemperatur mit der Gastemperatur nicht zusammenfiele. Der Energieaustausch zwischen Elektronen und Anregungszuständen wird daher durch die Stöße zweiter Art nicht verlangsamt. Demnach liefert die ohne Berücksichtigung der Stöße zweiter Art durchgeführte Bestimmung für die Halbwertszeit τ einen Höchstwert, der in die Wärmeleitungsgleichung (6) eingesetzt eine obere Grenze für die Temperaturdifferenz zwischen Elektronen und Gasatomen ergibt.

Der Übergang der Anregungsenergie auf das Gas erfolgt in beiden Fällen einzig durch Stoß zweiter Art mit den Gasatomen. Für die Halbwertszeit τ, die auch diesem Energieübergang zuzuordnen ist, ist die Ausbeute an auslöschenden Stößen maßgebend, da, wie oben erwähnt, der inverse Vorgang, nämlich Anregung durch Atomstoß, bei dem im Bogen herrschenden Ionisierungsgrad von 10^{-2} bis 10^{-3} keine Rolle spielt. Damit ist grundsätzlich die Höhe der Anregungstemperatur über der Gastemperatur festgelegt. Billigen wir jedem Atom oder Molekül einen Anregungsfreiheitsgrad zu, so wird die Wärmekapazität der Anregungszustände ein Drittel von der eines einatomigen Gases, also bei einem Ionisierungsgrad von $3 \cdot 10^{-3}$ 100mal so groß sein, wie die des Elektronengases. Aus Gleichung (6) geht dann hervor, daß die Differenz $T_1 - T_0$ für die Anregungszustände nur etwa $^1/_{100}$ so groß wird, wie sie für das Elektronengas bei Berücksichtigung nur der elastischen Stöße sich ergab, falls τ für beide Vorgänge denselben Wert besitzt. Man darf daher wohl annehmen, daß die Temperaturdifferenz zwischen den Anregungszuständen und den Freiheitsgraden der kinetischen Energie des Gases zu vernachlässigen ist gegen die Temperaturdifferenz zwischen Elektronen und Anregungszuständen.

Der Wert von τ, der sich für das Elektronengas infolge des Energieverlustes durch anregende Stöße einstellt, läßt sich aus deren Ausbeute abschätzen. Es habe das Gas einen Anregungszustand, der durch Elektronen von Q Volt Energie mit der Wahrscheinlichkeit 0,05 angeregt werde[1]). Für $Q = 2$ Volt erlangt ein Elektron diese Energie nach der Gleichung $z = z_0 \left(1 + \frac{Q}{kT}\right) e^{-\frac{Q}{kT}}$ bei 6000^0 abs. im Mittel nach 50 Zusammenstößen, da $\frac{z_0}{z} = 50$. Es fällt also im Mittel auf 1000 Stöße oder in die Zeit $3 \cdot 10^{-11} \cdot 10^3 = 3 \cdot 10^{-8}$ sec ein völliger Energieverlust durch

[1]) J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin 1926. S. 170; R. Seiler, ZS. f. Phys. **83**, 789, 1933.

elastischen Stoß. τ wird $< 3 \cdot 10^{-8}$ sec. Geringere Zeiten folgen, wenn auch die Anregung von Molekülschwingungen durch Elektronenstoß berücksichtigt wird, deren hohe Ausbeute Harries[1]) und Ramien[2]) festgestellt haben. Da Q in diesem Falle von der Größenordnung $< 0{,}5$ ist, so steht bei einer Elektronentemperatur von 6000° wenigstens für jeden zweiten Stoß die Anregungsenergie zur Verfügung, und da die Ausbeute für derartige Stöße von der Größenordnung $^1/_{100}$ ist, ergibt sich

$$\tau < 2{,}3 \cdot 10^{-11} \cdot 100 \text{ sec}, \quad \text{also } \tau < 6 \cdot 10^{-9} \text{ sec}.$$

Für den Kohlebogen ist hiernach, da das Spektrum des Bogenkerns zeigt, daß schwingungsfähige Moleküle in großer Menge vorhanden sind, ebenso wie Atomzustände mit niedriger Anregungsspannung, mit $\tau = 6 \cdot 10^{-9}$ und n^+/n zwischen 10^{-3} und 10^{-2} ein Temperaturüberschuß von nur etwa 20° aus Fig. 6 zu entnehmen. Dieser Temperaturüberschuß fällt gegenüber der Gastemperatur von mehr als 5000° nicht wesentlich ins Gewicht.

Diese Rechnung läßt sich etwas übersichtlicher gestalten und das Ergebnis ganz unabhängig von der Höhe der Gastemperatur gewinnen, wenn nicht nur für das Elektronengas, sondern auch für die Gasmasse des Bogens eine Halbwertszeit der Abkühlung eingeführt und die Abkühlungsgleichung aufgestellt wird. Division beider Gleichungen liefert

$$\frac{T_1 - T_0}{T_0 - 0} = \frac{L \cdot \tau_{el} \cdot \ln 2}{\frac{n^+}{n}(m\,c)_{Gas}} \cdot \frac{(m\,c)_{Gas}}{L\,\tau_{Gas} \ln 2} = \frac{\tau_{el}}{\tau_{Gas}} \cdot \frac{n}{n^+}.$$

Aus der spektroskopischen Untersuchung eines unterbrochenen Lichtbogens von 10 Amp. folgt für die Abkühlung der Gasmasse eine Halbwertszeit von mehr als $3 \cdot 10^{-4}$ sec[3]). Da die Wärmekapazität des Elektronengases ungefähr $3 \cdot 10^{-3}$ von der des Bogengases ist, so gilt, falls noch die Umgebungstemperatur T_0 zur Vereinfachung $= 0$ angenommen wird, wenn die Zahlenwerte eingesetzt werden

$$\frac{T_1 - T_0}{T_0} = \frac{3 \cdot 10^{-9} \cdot 3{,}3 \cdot 10^2}{3 \cdot 10^{-4}} = 3{,}3 \cdot 10^{-3}.$$

---

[1]) W. Harries, ZS. f. Phys. **42**, 26, 1927.

[2]) H. Ramien, ebenda **70**, 353, 1931; s. auch J. Franck u. A. Eucken, ZS. f. phys. Chem. (B) **20**, 460, 1933.

[3]) R. Mannkopff, ebenda **76**, 39, 1932; H. Witte, ebenda, erscheint demnächst.

Die Elektronentemperatur T_1 übersteigt also die Gastemperatur T_0 um weniger als $^1/_{300}$ ihres Betrages, zwischen Elektronen und Gas herrscht ein fast vollkommenes Temperaturgleichgewicht.

Diese Tatsache gestattet einige Aussagen über die Strahlung des Bogens, die auch bei der Verwendung lichtbogenähnlicher Entladungen für Zwecke der quantitativen Spektralanalyse zu beachten sind. Da Temperaturgleichgewicht zwischen Elektronen und Gas vorliegt, sind auch alle Anregungszustände gemäß dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip besetzt. Beobachtet man, daß die Intensität einer Spektrallinie von Zusätzen zum Bogengas abhängt, so kann es sich niemals darum handeln, daß etwa, wie man bisher vermuten mußte[1]), ein Element von niederer Anregungsspannung dem Bogengas Energie entzieht oder die Zahl der angeregten höheren Niveaus durch Stoß zweiter Art vermindert, daß also die von Franck[2]) entdeckte „sensibilisierte Fluoreszenz" vorliegt. Diese Erscheinung ist bei Nichtgleichgewichtszuständen von Bedeutung, wie sie vor allem bei niederem Druck, wohl auch in Funkenentladungen vorliegen können. Dagegen kann im Lichtbogen eine Veränderung der Anregungsstärke nur durch Temperaturänderung bedingt sein. Diese kann dadurch hervorgerufen werden, daß leichter ionisierbare Zusätze in einer Bogenentladung Elektronendichte und Leitfähigkeit erhöhen, wodurch Leistung und Temperatur sinken müssen. Von den entstehenden Folgen seien zwei hervorgehoben.

1. Die Anregungsbedingungen im Bogen werden geändert zugunsten der niedrigeren Anregungsstufen.

2. Der Ionisierungsgrad der Elemente wird verringert und damit bei stark ionisierten Elementen die Konzentration der neutralen Atome erhöht, so daß die Nachweisempfindlichkeit eines Elements steigen kann.

Zusammenfassung.

1. Aus der Ionenwanderung im Lichtbogen, wie aus dem Ionisationsgrad von Zusätzen zum Lichtbogengas lassen sich Werte für Elektronendichte und Ionisationsgrad ableiten. Beide Methoden ergeben einen Ionisationsgrad von 10^{-2} bis 10^{-3}, der die erwarteten Werte um das Zehnfache bis Hundertfache übersteigt.

---

[1]) W. Gerlach, ZS. f. anorg. Chem. **142**, 383, 1925; siehe auch G. Scheibe, Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Teil 1, S. 9. Leipzig 1933.

[2]) J. Franck u. P. Jordan, l. c.

2. Selbstumkehrfreie Linienspektren, die zur Intensitätsmessung erforderlich sind, lassen sich unter Ausnutzung der Ionenwanderung im Lichtbogen bei Beobachtung in Richtung der Lichtbogenachse gewinnen.

3. Bei dem gefundenen Ionisationsgrad folgt aus den bisher bekannten Bestimmungen der Ausbeute bei Atomstoß und Elektronenstoß, daß im Kohlelichtbogen oder Metallichtbogen in Luft von Atmosphärendruck Anregung und Ionisation durch Elektronenstoß häufiger sind, als Anregung durch Atomstoß. Eine Temperaturbestimmung aus dem Ionisierungsgrad von Zusätzen liefert daher unmittelbar die Elektronentemperatur, nicht die Gastemperatur. Sie ergibt sich für einen Kohlebogen zu 6000 bis 8000°, fällt also innerhalb der Fehlergrenze mit dem von Ornstein aus den CN-Banden für die Gastemperatur ermittelten Wert von 6700° zusammen.

4. Unter der Annahme, daß die Energie auf das Bogengas wesentlich nur durch Elektronen übertragen wird, ist es möglich, aus der Ausbeute bei Elektronenstoß und der Abkühlungsdauer des Lichtbogengases den Wärmeleitungsvorgang von den Elektronen zu den Gasatomen näherungsweise zu berechnen. Der Unterschied zwischen der Elektronentemperatur und der Gastemperatur sollte bei Atmosphärendruck weniger als 20° betragen. Die Temperatur des Elektronengases und die der Freiheitsgrade des Bogengases sind also um weniger als 1% voneinander verschieden. Das Temperaturgleichgewicht ist fast vollkommen und die Anwendung der Sahaschen Gleichung erscheint gerechtfertigt.

5. Ein Einfluß von Zusätzen auf die spektrale Nachweisempfindlichkeit eines Elements kann in Lichtbögen bei Atmosphärendruck nur auf Änderung der Temperatur beruhen, die zu einer Verschiebung der Anregungsstärke und des Ionisierungsgrades führt.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität, 20. August 1933.

Über die Absorption dünner Cu-, Ag- und Au-Schichten im sichtbaren und ultravioletten Gebiet.

Von **Alexander Smakula** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1933.)

Es wurden die Absorptionskonstanten von Cu, Ag und Au im Gebiet 700 bis 186 mμ lichtelektrisch mit doppelter spektraler Zerlegung bestimmt. Alle drei Metalle zeigen kleine Absorptionsmaxima, die den Elektronenübergängen im Kristallgitter zugeschrieben werden. Außer den bereits bekannten Durchlässigkeitsgebieten treten keine neuen auf.

Zahlreiche Untersuchungen[1]) haben ergeben, daß Metalle im sichtbaren und ultravioletten Gebiet sehr unregelmäßig absorbieren. Es treten breite Durchlässigkeitsgebiete auf, die, soweit sie im sichtbaren liegen, die Farbe der Metalle bedingen (Kupfer, Gold). Besonders charakteristisch ist die starke Durchlässigkeit des Silbers bei 320 mμ, deren theoretische Deutung erst in der letzten Zeit versucht wurde[2]). Die Deutung der Durchlässigkeitsgebiete anderer Metalle steht noch aus.

Neben diesen breiten Durchlässigkeitsgebieten treten bei allen Metallen auch noch kleinere Absorptionsschwankungen auf, die im Ultravioletttgebiet (unterhalb 300 mμ) besonders deutlich sind. Alle bisherigen Messungen weisen in diesem Gebiete nur wenige Meßpunkte auf, und die sind auch meistens sehr ungenau, so daß man oft nicht sagen kann, ob es sich um Meßfehler oder wirklich um Absorptionsschwankungen handelt. Es erschien deshalb wichtig, die Absorption der Metalle im kurzwelligen Gebiet mit erhöhter Genauigkeit zu bestimmen, um festzustellen, ob diese Absorptionsschwankungen — falls sie reell sind — sich einer bestimmten Gesetzmäßigkeit einordnen lassen. Im Laufe der Untersuchungen hat es sich als nötig erwiesen, die Messungen auch auf das sichtbare Gebiet auszudehnen.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten der Metalle stehen zwei Methoden zur Verfügung:

1. Die polarimetrische Meßmethode, die auf der Untersuchung des reflektierten Lichtes beruht.

2. Die Bestimmung der Durchlässigkeit und der Reflexion.

---

[1]) Siehe z. B. Handb. d. Exper.-Physik. Bd. 19, S. 201, 1928.

[2]) L. Schubin, ZS. f. Phys. **73**, 273, 1931/32.

Hier wurde die zweite Methode benutzt. Dabei müssen die Metalle in Form dünner Schichten verwendet werden, die noch in dem zu messenden Wellenlängenbereich durchlässig sind. Solch dünne Schichten zeigen zwar denselben Absorptionsverlauf, wie das massive Metall, aber die Absolutbeträge der Absorptionskonstanten bei verschiedenen Schichten unterscheiden sich stark voneinander[1]). Bei extrem dünnen Schichten[2]) (unterhalb 10 mμ) wird die Absorptionskonstante erheblich kleiner, als bei den dickeren Schichten bzw. beim massiven Metall. Für dieses Verhalten der Metalle soll weiter unten eine Deutung gegeben werden.

Es wurden Kupfer, Silber und Gold untersucht, weil diese Metalle einander nahe verwandt sind und besonders starke Absorptionsschwankungen zeigen.

Die Schichten wurden im Hochvakuum (besser als 10^{-5} mm Hg) auf eine Quarzplatte aufgedampft. Die Quarzplatte ($2 \times 2{,}5$ cm^2) befand sich in einem Abstande von 5 cm von einem Wolfram- bzw. Tantalschiffchen, aus dem das Metall (Analysenware von Merck) verdampft wurde. Das Verdampfungsgefäß besaß zwei Quarzfenster, so daß die Messungen ausgeführt werden konnten, ohne daß die Schicht mit der Luft in Berührung kam. Die an der Luft ausgeführten Messungen ergaben keinen Unterschied gegenüber den Vakuummessungen.

Die Durchlässigkeit und die Reflexion wurde lichtelektrisch mit doppelter spektraler Zerlegung im Wellenlängengebiet von 700 bis 186 mμ gemessen und daraus die Absorptionskonstante berechnet.

Zur Berechnung der Absorptionskonstanten braucht man vier Größen:

1. Die Dicke der Metallschicht.
2. Die auf die Schicht auffallende Intensität.
3. Die reflektierte Intensität.
4. Die durchgelassene Intensität.

Die Schichtdicken wurden durch Wägung mit einer Mikrowaage bestimmt, die bis auf 0,001 mg genau zu wiegen gestattete. Die Schichten wogen 0,050 bis 0,060 mg. Die Prüfung der Dickengleichmäßigkeit erfolgte durch Bestimmung der Durchlässigkeit an verschiedenen Stellen der Schicht. für eine bestimmte Wellenlänge.

Die Messung der Durchlässigkeit und der Reflexion erfolgte in zwei Schritten. Es wurde zuerst die auffallende Intensität J_0 und die durchgelassene J gemessen. Um die Absorption der Quarzplatte im kurzwelligen

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **80**, 161, 1933, da auch ältere Literatur.
[2]) W. Planck, Phys. ZS. **15**, 563, 1914; H. Fritze, Ann. d. Phys. **47**, 763, 1915; B. Pogány, ebenda **49**, 531, 1916.

Gebiet auszuschließen, wurde immer gegen eine Quarzplatte ohne Schicht gemessen. Die Intensitätsverluste durch Reflexion des Quarzes wurden berücksichtigt.

Die Reflexionsmessungen wurden bei einem Winkel von 70° ausgeführt und zwar gegen eine Quarzplatte. Da die Durchlässigkeitsmessungen bei 90° gemacht wurden, war es nötig, die Reflexion bei diesem Winkel zu kennen. Eine Änderung des Reflexionswinkels zwischen 70 und 85° ergab keine Änderung des Verhältnisses der Reflexion zwischen Metallschicht und Quarzplatte. Daher erscheint die Extrapolation auf 90° erlaubt zu sein.

Die Absorptionskonstante K wurde, wie folgt, berechnet:

$$K = \frac{1}{d} \ln \frac{J_0 (1 - a R)}{J},$$

wobei d die Dicke der Schicht in Zentimeter, R das Reflexionsvermögen der Quarzplatte bei 90°, a das Verhältnis des Reflexionsvermögens der Metallschicht zu dem der Quarzplatte, J_0 die auf die Metallschicht auffallende Intensität, J die durchgelassene Intensität bedeuten.

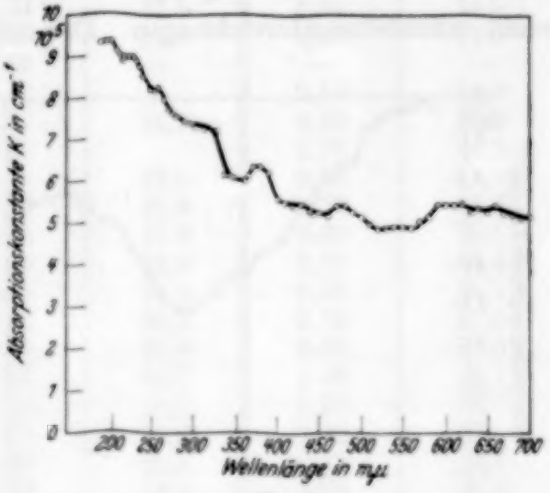

Fig. 1.
Absorption einer $3{,}76 \cdot 10^{-6}$ cm dicken Cu-Schicht.

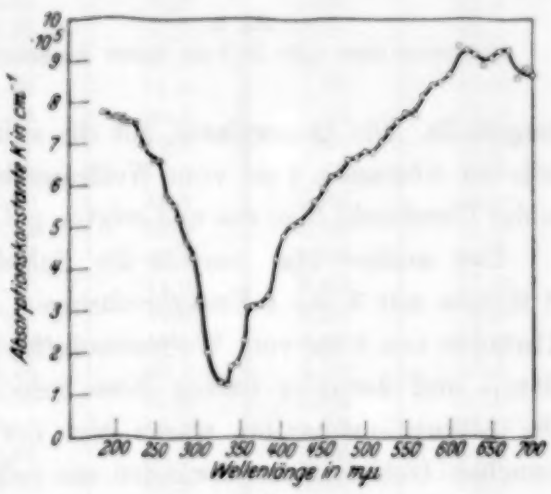

Fig. 2.
Absorption einer $2{,}30 \cdot 10^{-6}$ cm dicken Ag-Schicht.

In der Tabelle 1 sind die Absorptionskonstanten und das Reflexionsvermögen der drei Meßreihen, die an Kupfer, Silber und Gold erhalten wurden, zusammengestellt. Fig. 1 bis 3 geben die Absorptionskurven graphisch wieder.

Die Absorptionskurven aller drei Metalle zeigen schwache Maxima und Minima, die in regelmäßigen Abständen auftreten. Besonders gut sieht man diese Maxima und Minima bei Silber. Bei Gold treten sie deutlich erst unterhalb 500 mμ auf.

Die Messungen an Schichten verschiedener Dicke haben im Ultraviolett Schwankungen der Absorptionskonstanten ergeben, die nie mehr als 10% waren. Ein Gang mit der Schichtdicke war nicht festzustellen. Die Dicken wurden allerdings nur von 15 bis 60 mμ variiert.

Obwohl die Schichten immer unter denselben Bedingungen hergestellt wurden, ergaben Messungen im sichtbaren Gebiet an manchen Schichten recht erhebliche Abweichungen. Der einzige Faktor, den man nicht genau kontrollieren konnte, war die Verdampfungstemperatur und damit die Verdampfungsgeschwindigkeit. Da der ganze Verdampfungsvorgang nur wenige Sekunden betrug, konnte die Temperatur nicht für jede Schicht dieselbe sein. Die Schwankungen der Absorption wurden bei Silber am größten, deshalb wurde Silber genauer untersucht.

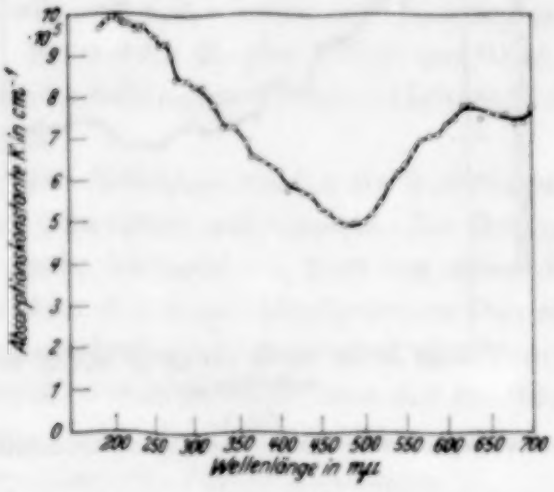

Fig. 3.
Absorption einer $3{,}76 \cdot 10^{-6}$ cm dicken Au-Schicht.

Es wurden einmal die Ag-Schichten durch rasches Verdampfen (2 bis 4 Sekunden) hergestellt. Die Quarzplatte, auf die sich das Silber niederschlug, befand sich im Abstande 4 cm vom Wolframschiffchen. Diese Schichten sahen in der Durchsicht blau aus und zeigten gut ausgeprägte Absorptionsmaxima.

Das andere Mal wurden die Schichten sehr langsam aufgedampft (1 Minute mit 3 bis 4 Unterbrechungen). Dabei war die Quarzplatte im Abstande von 8 cm vom Wolframschiffchen. Bei einer Dicke von ungefähr 20 mμ und darunter hatten diese Schichten eine rötlich braune Farbe. Die Absorptionsmaxima waren hier nur sehr schwach ausgebildet. In manchen Gebieten verschwanden sie vollkommen.

In Fig. 4 sind zwei Absorptionskurven wiedergegeben, die an zwei nur wenig verschieden dicken Schichten erhalten wurden. Die langsam aufgedampfte Schicht zeigt im sichtbaren Gebiete eine viel kleinere Absorption als die rasch aufgedampfte. Im Ultraviolett ist die Absorption bei beiden Schichten gleich groß.

Nach den Elektronenbeugungsversuchen[1]) haben dünne Metallschichten eine kristalline Struktur. Die Kristalle haben eine bestimmte Orientierung

[1]) Z. B. F. Kirchner, Ergebn. d. exakt. Naturw. **11**, 64, 1932.

Tabelle 1. Absorption und Reflexion von Kupfer, Silber und Gold.

Wellenlänge λ in mμ	Kupfer $d = 3{,}76 \cdot 10^{-6}$ cm		Silber $d = 2{,}30 \cdot 10^{-6}$ cm		Gold $d = 4{,}25 \cdot 10^{-6}$ cm	
	$K \cdot 10^{-5}$	R (%)	$K \cdot 10^{-5}$	R (%)	$K \cdot 10^{-5}$	R (%)
186	9,33	14,5	7,83	17,6	9,65	13,5
193	9,35	17,5	7,64	17,5	9,81	14,0
199	9,38	19,1	7,65	17,5	9,95	14,5
200	—	—	7,63	—	—	—
204	9,15	—	7,62	—	9,84	14,0
208	9,01	19,9	7,57	18,9	9,85	15,0
211	8,90	—	7,67	—	9,76	14,5
214	9,02	22,0	7,55	19,0	9,83	14,1
219	9,00	23,6	7,55	18,8	9,76	14,0
226	8,98	24,2	7,55	18,8	9,60	15,1
230	8,95	24,8	7,24	18,5	9,70	15,4
232	8,75	24,5	6,93	20,1	9,55	15,7
238	8,50	24,5	6,93	20,2	9,70	17,0
248	8,24	22,4	6,63	20,9	9,50	17,6
254	8,23	22,0	6,65	20,7	9,46	18,7
257	8,25	22,3	6,65	21,1	9,25	18,7
265	8,00	20,3	5,80	20,2	9,32	19,0
270	7,76	21,1	5,68	20,3	9,29	19,8
275	7,70	20,9	5,49	19,9	9,06	19,9
280	7,57	21,2	5,24	19,0	8,44	19,9
289	7,45	21,8	4,68	18,1	8,44	19,9
296	7,44	22,4	4,32	16,8	8,30	21,1
302	7,33	25,1	3,32	15,2	8,30	21,1
313	7,32	25,3	2,06	10,4	8,25	18,8
326	7,25	26,6	1,33	11,5	7,75	21,6
334	6,15	28,0	1,24	20,3	7,15	22,5
340	6,11	28,6	1,71	24,6	7,31	21,0
346	6,10	29,3	1,82	27,4	7,30	20,9
360	6,02	31,5	2,30	34,3	6,92	22,0
365	6,08	29,3	3,12	37,5	6,56	21,6
370	6,32	30,2	3,12	40,1	6,56	21,8
380	6,40	30,7	3,16	44,0	6,45	21,9
390	6,25	29,5	3,41	44,8	6,35	23,3
400	5,60	29,4	4,30	46,1	6,22	23 3
410	5 56	29,2	4,78	48,1	5,70	25,5
420	5,42	29,8	5,08	51,6	5,92	23,0
430	5,50	30,1	5,18	53,5	5,72	23,8
440	5,35	31,6	5,66	55,0	5,66	24,3
450	5,26	32,8	5,90	55,5	5,36	24,8
460	5,23	33,2	6,29	55,0	5,25	25,2
470	5,47	32,0	6,32	54,8	5,12	25,7
480	5,45	33,4	6,66	54,4	4,92	25,0
490	5,27	34,5	6,71	54,4	5,04	25,3
500	5,23	33,6	6,85	54,4	4,99	27,8
510	5,16	33,1	6,85	54,4	5,18	29,6
520	4,90	33,6	7,12	55,5	5,45	33,4
530	4,83	34,1	7,33	56,0	5,82	35,1
540	4,90	33,4	7,52	54,4	6,12	38,4
550	4,89	33,4	7,79	54,4	6,35	40,6
560	4,85	36,2	7,72	57,2	6,62	44,4
570	5,11	36,4	8,14	58,5	6,95	44,8

Wellenlänge λ in mμ	Kupfer $d = 3{,}76 \cdot 10^{-6}$ cm		Silber $d = 2{,}30 \cdot 10^{-6}$ cm		Gold $d = 4{,}25 \cdot 10^{-6}$ cm	
	$K \cdot 10^{-5}$	R (%)	$K \cdot 10^{-5}$	R (%)	$K \cdot 10^{-5}$	R (%)
580	5,18	39,1	8,46	59,1	7,05	44,8
590	5,53	43,1	8,49	61,2	7,10	42,6
600	5,52	45,7	8,65	62,5	7,36	42,4
610	5,47	46,6	9,42	62,1	7,43	43,0
620	5,50	48,5	9,29	63,6	7,85	43,5
630	5,32	50,5	9,14	66,8	7,80	41,3
640	5,38	52,5	8,85	68,9	7,46	40,3
650	5,31	52,5	9,15	68,9	7,65	41,0
660	5,49	53,2	9,26	70,4	7,54	40,5
670	5,29	54,4	9,27	73,4	7,60	40,3
680	5,25	54,9	8,49	75,8	7,34	40,0
690	5,17	55,0	8,84	75,5	7,35	41,2
700	5,19	55,0	8,55	78,4	7,74	41,0

zu ihrer Unterlage. Andererseits zeigen die Ultrarotuntersuchungen von Dreisch und Rütten[1]), daß Metalle in dünnen Schichten auch kolloidal auftreten können. In Wirklichkeit wird man es mit einem Gemisch von Kristallen und Kolloid zu tun haben. Es ist anzunehmen, daß rasch aufgedampfte Schichten eine mehr kristalline Struktur, dagegen die langsam aufgedampften eine mehr kolloide Struktur besitzen.

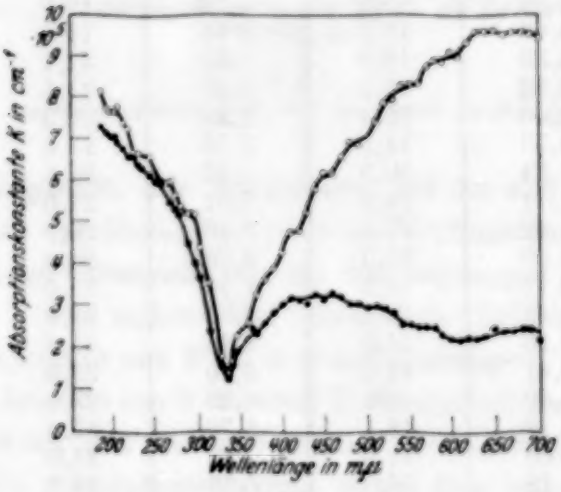

Fig. 4.
○——○ Absorption einer $1{,}15 \cdot 10^{-6}$ cm dicken „kristallinen" Ag-Schicht.
●——● Absorption einer $1{,}84 \cdot 10^{-6}$ cm dicken „kolloiden" Ag-Schicht.

Damit lassen sich die Unterschiede der Absorption bei den verschiedenen Schichten erklären.

Inwiefern sich die Messungen bei verschiedenen Schichtdicken reproduzieren lassen, zeigt uns Fig. 5.

Wie schon erwähnt, finden sich neben den großen Durchlässigkeitsgebieten, die für Silber bei 320 mμ, für Gold bei 500 mμ und für Kupfer bei 550 mμ liegen, und die schon aus früheren Messungen bekannt waren, bei allen drei Metallen kleine Absorptionsmaxima und -minima, die sich über das ganze untersuchte Gebiet erstrecken.

[1]) Th. Dreisch u. E. Rütten, ZS. f. Phys. **60**, 69, 1930.

In der Tabelle 2 sind die Absorptionsminima von jeweils drei verschiedenen Messungen für alle drei Metalle zusammengesetzt. Es sind Minima angegeben, weil sie etwas genauer abzulesen sind als Maxima. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen betragen bis zu 5%.

In der Tabelle 3 sind die Absorptionsminima im Energiemaß, in e-Volt angegeben.

Die gefundenen Absorptionsbanden sind nicht irgendwie regellos im ganzen Wellenlängenbereich verteilt, sondern weisen eine einfache Gesetzmäßigkeit auf. Die Abstände und die Breite der Banden nehmen nach kurzen Wellen zu. Im langwelligen Gebiet betragen die Abstände rund 0,2 e-Volt, im kurzwelligen 0,8 e-Volt. Die Zunahme der Bandenabstände in der Richtung nach kurzen Wellen sieht man am besten aus der Fig. 6. Man sieht parabelähnliche Kurven. Auch einzelne Metalle unterscheiden sich voneinander. Die Abstände der Absorptionsbanden nehmen bei Silber nur schwach zu, bei Gold stärker, bei Kupfer am stärksten.

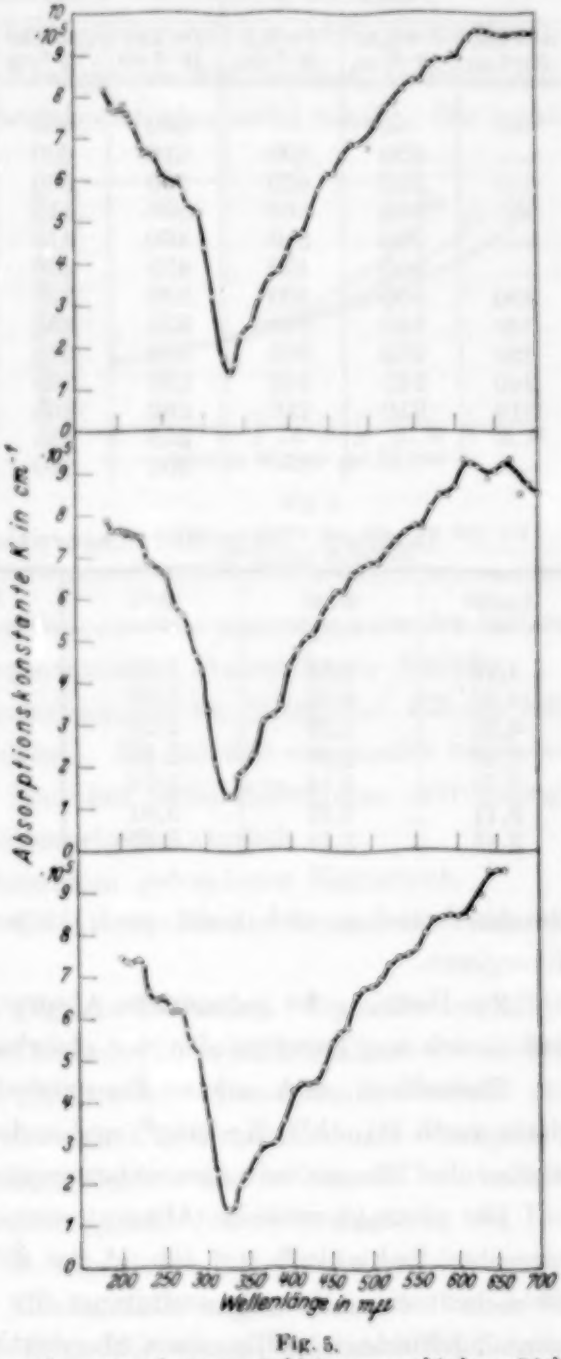

Fig. 5.
Absorption dreier Ag-Schichten verschiedener Dicke.
Oben: $d = 1{,}15 \cdot 10^{-6}$ cm; Mitte: $d = 2{,}30 \cdot 10^{-6}$ cm; unten: $d = 3{,}38 \cdot 10^{-6}$ cm.

Wir sehen, daß Metalle im kristallinen Zustande genau so Absorptionsspektra besitzen wie etwa im gasförmigen Zustande. Der Unterschied ist nur der, daß Absorptionsspektra der Metalle im festen Zustande nicht aus Linien, sondern aus breiten

Tabelle 2. Lage der Absorptionsminima in Wellenlängen mμ bei drei verschiedenen Schichten.

Kupfer			Silber			Gold		
$d = 1{,}64 \cdot 10^{-6}$ cm	$d = 3{,}76 \cdot 10^{-6}$ cm	$d = 6{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm	$d = 1{,}44 \cdot 10^{-6}$ cm	$d = 2{,}30 \cdot 10^{-6}$ cm	$d = 3{,}38 \cdot 10^{-6}$ cm	$d = 3{,}44 \cdot 10^{-6}$ cm	$d = 3{,}77 \cdot 10^{-6}$ cm	$d = 4{,}25 \cdot 10^{-6}$ cm
—	—	—	660	650	—	640	—	—
—	690	690	610	600	620	590	590	580
—	630	620	560	560	550	540	550	530
—	560	560	500	510	510	500	500	500
—	510	510	460	470	470	450	450	450
—	450	450	420	430	430	410	410	410
390	400	400	390	390	380	370	365	370
340	340	340	355	355	355	330	335	335
290	285	285	325	325	325	300	295	290
240	245	245	285	285	285	260	260	255
210	210	210	260	265	260	225	225	225
—	—	—	230	235	230	—	—	—
—	—	—	200	200	200	—	—	—

Tabelle 3. Lage der Absorptionsminima in e-Volt.

Kupfer	Silber	Gold	Kupfer	Silber	Gold
1,79	1,88	1,93	4,30	3,48	3,71
1,98	2,02	2,09	5,08	3,80	4,18
2,21	2,22	2,29	5,88	4,34	4,79
2,42	2,43	2,47	—	4,71	5,50
2,74	2,64	2,74	—	5,33	—
3,11	2,89	3,01	—	6,17	—
3,63	3,19	3,35			

Banden bestehen und nicht nach kurzen Wellen konvergieren, sondern divergieren.

Zur Deutung der gefundenen Absorptionsbanden wird man annehmen, daß es sich um Energiestufen der absorbierenden Elektronen handelt.

Theoretisch sind solche Energiestufen der Elektronen im Metallgitter durch Bloch[1]), Kronig[2]) und andere behandelt worden. Qualitativ stimmt die Theorie mit dem experimentellen Befund überein.

Das charakteristische Absorptionsminimum des Silbers bei 320 mμ versuchte Schubin[3]) auf Grund der Blochschen Theorie zu erklären. Er rechnet ein Absorptionsminimum für Silber aus, das mit dem experimentell gefundenen vollkommen übereinstimmt. Nach seinen Berechnungen soll Kupfer bei 325 mμ und Gold bei 240 mμ eine dem Silber ähnlich starke

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.
[2]) R. de L. Kronig, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929.
[3]) L. Schubin, ZS. f. Phys. **73**, 273, 1931.

Durchlässigkeit besitzen. Wie man aus der Fig. 1 und 3 sieht, besitzen beide Metalle keine Durchlässigkeit in dem genannten Gebiete. Somit ist die Berechnung Schubins für Silber nur zufällig richtig.

Dehlinger[1]) ordnet die Durchlässigkeitsgebiete in der Richtung Silber-Kupfer-Gold, um dadurch eine Analogie zu den anderen Gesetzmäßigkeiten zu bekommen. Diese Reihenfolge ist aber nicht richtig. Die maximalen Durchlässigkeitsgebiete liegen für Silber bei 320 mμ, für Gold bei 500 mμ und für Kupfer 550 mμ. Unterhalb von 550 mμ besitzt Kupfer keine erhöhte Durchlässigkeit.

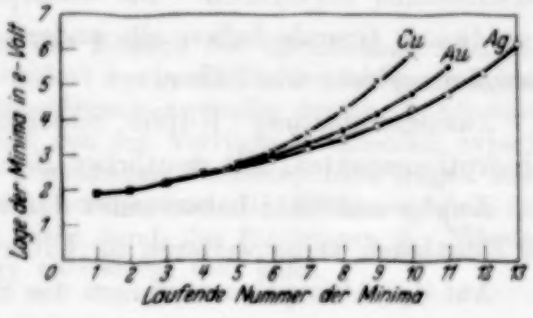

Fig. 6.
Absorptionsspektra des Cu, Ag und Au im festen Zustand.

Auf das Absorptionsminimum des Silbers bei 320 mμ folgt kein Maximum, wie es nach älteren Messungen zu sein schien. Damit wird die von Steenbeck[2]) gegebene Erklärung des nicht reellen Absorptionsmaximums des Silbers bei 250 mμ auf Grund der Langmuirschen Plasmatheorie hinfällig.

Das eigentümliche Absorptionsminimum des Silbers bei 320 mμ läßt sich bisher nicht einwandfrei erklären. Ich möchte meinerseits folgenden Deutungsversuch vorschlagen. Man hat beim Silber eine nur geringe Überlappung der beiden Absorptionsgebiete, nämlich

a) Im Ultravioletten die Absorption gebundener Elektronen.

b) Im langwelligen Gebiete die Absorption der freien oder Leitungselektronen.

Für diese Deutung sprechen folgende Tatsachen. Die kolloiden Silberschichten, die im sichtbaren Gebiet viel schwächer als kristalline absorbieren, zeigen im ultravioletten Gebiete gleich starke Absorption. Oberhalb und unterhalb 320 mμ haben wir es demnach mit zwei verschiedenen Absorptionsmechanismen zu tun. Im langwelligen Gebiete sind es freie, im kurzwelligen gebundene Elektronen. Als zweites spricht für diese Deutung die Einwertigkeit des Silbers. Silber ist neben den Alkalimetallen das einzige Metall, das nur einwertig ist. Alkalimetalle zeigen einen starken Abfall der Absorption[3]) nach kurzen Wellen. Wir wissen, daß bei Alkalimetallen

---

[1]) U. Dehlinger, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 45, 1933.
[2]) M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **76**, 260, 1932.
[3]) R. W. u. R. C. Duncan, Phys. Rev. (2) **1**, 294, 1913; M. K. Frehafer, ebenda **15**, 110, 1920.

die Bindungsfestigkeit der Valenzelektronen (Ionisierungsarbeit) sehr klein ist. Die Bindungsfestigkeit der Elektronen aus der nächst niedrigeren Schale ist dagegen viel größer. Die beiden Absorptionsgebiete liegen weit voneinander getrennt. Dasselbe gilt für Silber.

Alle anderen Schwermetalle treten in mehreren Wertigkeitsstufen auf. Es gibt hier keine so scharfe Trennung zwischen den Bindungsfestigkeiten verschiedener Elektronen. Die Absorptionsgebiete überlagern sich stark. Aus diesem Grunde haben alle anderen Metalle keine so starken Durchlässigkeitsgebiete wie Silber.

Zusammenfassung. Kupfer, Silber und Gold zeigen im festen Zustande Absorptionsspektra, mit deutlicher Bandenstruktur (Fig. 1 bis 4).

Kupfer und Gold haben außer den bekannten Durchlässigkeitsgebieten im Sichtbaren keine weiteren im Ultraviolett.

Auf das Absorptionsminimum des Silbers bei 320 mμ folgt kein Maximum im kurzwelligen Gebiet.

Das Absorptionsminimum des Silbers bei 320 mμ kann mit dem Wechsel zweier verschiedener Absorptionsmechanismen in Zusammenhang gebracht werden.

Herrn Prof. R. Kuhn und Herrn Prof. R. W. Pohl danke ich für die Durchsicht der Arbeit.

Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Physik.

Die erhöhte Festigkeit dünner Fäden, der Joffé-Effekt und verwandte Erscheinungen vom Standpunkt der Griffithschen Bruchtheorie.

Von **E. Orowan**, zur Zeit in Budapest.

(Eingegangen am 30. August 1933.)

Die erhöhte Festigkeit dünner Fäden, der Einfluß der Kornfeinheit und des umgebenden Mediums auf die Reißfestigkeit sowie die Reißverfestigung lassen sich auf Grund der Griffithschen Bruchtheorie zwanglos deuten, wobei man eine quantitative Übereinstimmung mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Daten erhält. Die hierbei gewonnenen Gesichtspunkte tragen zum Verständnis des Joffé-Effektes bei und unterstützen die Erklärung Joffés. Es wird gezeigt, daß der Joffé-Effekt nicht durch das Eindringen der Flüssigkeit ins Kristallinnere entstanden sein kann.

1. Die erhöhte Festigkeit dünner Fäden.

1. Bekanntlich nimmt die Reißfestigkeit bei sehr vielen, ja vielleicht bei den meisten Stoffen mit abnehmendem Querschnitt erheblich zu. An einem wohldefinierten Material wurde diese Erscheinung zuerst von Griffith in seiner klassischen Arbeit[1]) untersucht; in jüngster Zeit haben sich mehrere Forscher experimentell [Joffé und Walther[2]), Jenckel[3]), Reinkober[4]), Schurkow[5])] und theoretisch [Joffé[6])] mit ihr beschäftigt.

Joffé und Walther, Reinkober und Schurkow fanden, daß die Reißfestigkeit von Glas- bzw. Quarzglasfäden und von Glimmerbändern [deren Rand mit der Schere beschnitten wurde[7])] bis zu Durchmessern bzw. Dicken von 10 bis 20 μ herunter ziemlich konstant bleibt, von da ab jedoch mit abnehmender Dicke rasch zunimmt bis auf den vier- bis zehnfachen Wert bei 1 bis 5 μ.

Ganz ähnliche Verhältnisse fand Jenckel bei dünnen (durch Ablösen *in der Schmelze* hergestellten) Stäben aus Steinsalz, sowie bei Fäden aus Selen und Kolophonium; dagegen konnte ein entsprechender Effekt an Metallkristallen nicht nachgewiesen werden.

Zur Interpretation dieser Resultate wird in den genannten Arbeiten angenommen, daß die Oberfläche eines Körpers eine eigene Zerreißfestigkeit

---

[1]) A. A. Griffith, Trans. Roy. Soc. London (A) **221**, 163, 1920.
[2]) A. Joffé u. Anton Walther, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 132, 1932.
[3]) E. Jenckel, ZS. f. Elektrochem. **38**, 569, 1932.
[4]) O. Reinkober, Phys. ZS. **31**, 243, 1930.
[5]) S. Schurkow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 123, 1932.
[6]) A. Joffé, ebenda **1**, 137, 1932.
[7]) Vgl. E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, 235, 1933.

hat; die gesamte Tragfähigkeit soll sich additiv zusammensetzen aus dem üblichen, dem Querschnitt proportionalen Anteil und aus der Tragfähigkeit der Oberfläche, die gleich dem Produkt aus Querschnittsumfang und einer „Oberflächenfestigkeit" gesetzt wird. Nach dieser Auffassung besteht also die Beziehung

$$F = a \cdot S + b \cdot P, \tag{1}$$

wo F die gesamte Tragfähigkeit, a die innere, b die Oberflächenfestigkeit, S die Querschnittsfläche und P der Querschnittsumfang ist. Bei abnehmendem Querschnitt wächst P/S, also auch die pauschale Zerreißfestigkeit

$$\sigma_z = \frac{F}{S} = a + b \cdot \frac{P}{S}. \tag{2}$$

In einigen der erwähnten Arbeiten wird der aus Versuchen ermittelte Wert der Oberflächenfestigkeit zunächst mit der Oberflächenenergie verglichen; dabei zeigt es sich, daß b um einige Zehnerpotenzen größer sein müßte als die größten bekannten Werte der Oberflächenenergie.

2. Daß die Oberflächenenergie nichts mit der hypothetischen Oberflächenfestigkeit zu tun haben kann, läßt sich auch unmittelbar einsehen. Die Oberflächenenergie ist ja definitionsgemäß die bei der isotherm-reversiblen Erzeugung von 1 cm² neuer Oberfläche aufzuwendende Arbeit; der Einfluß einer endlichen Stabdicke ist dabei noch nicht berücksichtigt. Dieser Einfluß besteht offenbar darin, daß sich beim Zerreißen außer neuen Oberflächen noch *Kanten*[1]) bilden; diejenige Energiegröße, die der endlichen Dicke der Zerreißprobe Rechnung trägt, ist also die spezifische *Kantenenergie*, d. h. die zur isotherm-reversiblen Erzeugung von 1 cm neuer Kante aufzuwendende Arbeit. Die Kantenenergie ist aber erstens um die Größenordnung eines Atomabstandes ($\sim 10^{-8}$ cm) kleiner also die Oberflächenenergie[2]) (die gesamte Energie der neuentstehenden Kanten ist also bei einer Zerreißprobe von 1 μ Durchmesser ungefähr der 10^4-te Teil der beim Zerreißen zuzuführenden Oberflächenenergie); zweitens kann sie (bei homöopolaren Stoffen, wie die Gläser es sind) sogar entgegengesetztes Vorzeichen haben. D. h., die *theoretische* (ohne Berücksichtigung von Materialfehlern und Unregelmäßigkeiten berechnete) Festigkeit eines Fadens wird von derjenigen eines unendlich dicken Stabes nur unmerklich wenig abweichen, und zwar bei der Mehrzahl der in Frage kommenden Stoffe nach der entgegengesetzten Richtung hin, wie die wirklich beobachtete („technische") Festigkeit.

[1]) Von den neuentstehenden *Ecken* usw. kann abgesehen werden.

[2]) Siehe z. B. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 2. Aufl., S. 544.

3. Von dieser Seite her läßt sich also die Existenz einer Oberflächenfestigkeit nicht begründen. Es wäre dagegen denkbar, daß die Oberflächenschicht infolge struktureller Besonderheiten einer erhöhte Festigkeit hat; so hat Griffith[1]) die hohe Festigkeit dünner Glasfäden durch eine faserige Anordnung der Moleküle in der Nähe der Oberfläche erklären wollen. Gegen eine solche Erklärung spricht schon der Umstand, daß sie auf Kristalle nicht anwendbar wäre, während der Effekt nach den Versuchen von Jenckel bei Steinsalz besonders stark ist. Darüber hinaus soll jetzt nachgewiesen werden, daß sie gerade mit der Griffithschen Bruchtheorie nicht vereinbar wäre.

Nach der Theorie von Griffith ist die technische Festigkeit diejenige (pauschale) Spannung, bei der die gefährlichsten Risse ausbreitungsfähig werden; das ist der Fall, wenn die bei einer „virtuellen" Erweiterung des Risses von den elastischen Kräften geleistete Arbeit die zur Oberflächenvergrößerung erforderliche Energie decken kann. Aus dieser Bedingung ergibt sich die technische Festigkeit zu

$$\sigma_z = \sqrt{\frac{2\alpha E}{\pi c}}. \tag{3}$$

Hierin ist α die Oberflächenenergie der Reißfläche, E der Elastizitätsmodul und c die Tiefe eines Oberflächenrisses oder die halbe Länge eines inneren Risses.

Die Wirkung einer (z. B. infolge faseriger Struktur) besonders festen Oberflächenschicht könnte in dieser Formel unmittelbar nur dadurch zum Ausdruck kommen, daß für Risse, die in dieser Schicht liegen, eine höhere Oberflächenenergie einzusetzen wäre, als für innere Risse. Nimmt man an, daß die Größe der gefährlichsten Risse immer die gleiche bleibt, so ist es klar, daß die größtmögliche relative Festigkeitserhöhung, die man auf diese Weise erklären kann, durch die Quadratwurzel des Verhältnisses der Oberflächenenergie der *randnahen* Querschnittsteile zu denjenigen der *inneren* Querschnittsteile gegeben ist. Bei einer beobachteten Festigkeitserhöhung um das 20fache (Jenckel) müßte also die Oberflächenenergie der randnahen Teile 400mal so groß sein, wie die der inneren Teile, was wohl sicher unmöglich ist.

4. Die nächstliegende Möglichkeit, den Effekt auf der Grundlage der Griffithschen Theorie zu deuten, besteht in der Annahme, daß die Größe der gefährlichsten Risse mit der Fadendicke abnimmt. Wäre das nicht der Fall, so könnten ja Fäden, deren Dicke kleiner ist, als die

[1]) A. A. Griffith, Proc. Int. Congr. for Appl. Mech., Delft 1924, S. 61.

Länge des aus Versuchen an makroskopischem Material gefundenen kritischen Griffithschen Risses, gar nicht existieren. Von einer solchen prinzipiellen unteren Grenze der Körperabmessungen fehlt aber bisher jede Andeutung; bei Glas und Quarzglas ergibt sich z. B. aus Messungen an makroskopischem Material eine Griffithsche Rißlänge von 1 bis 2 μ, während man Fäden herstellen kann, deren Durchmesser 10^{-3} μ beträgt[1]). Solche Fäden können notwendigerweise nur viel kleinere Querrisse enthalten; ihre Festigkeit muß also nach der Griffithschen Formel größer sein als die Festigkeit dicker Stäbe, falls nur die Risse nicht so groß sind, daß sie durch Querschnittsschwächung wirken, und falls die Griffithsche Formel, bei deren Ableitung ein unendlich ausgedehnter Körper vorausgesetzt wird, auch hier noch annähernd gültig bleibt.

Der Beginn der (mit der Abnahme des Fadendurchmessers sicher stetig erfolgenden) Festigkeitszunahme ist nach dieser Auffassung dann zu erwarten, wenn der Fadendurchmesser in die Größenordnung der Griffithschen Rißlänge kommt. In der Tat setzt die Festigkeitserhöhung an Quarzglasfäden nach Schurkow bei etwa 5 μ, an Glasfäden nach Joffé und Walther bei etwa 10 μ ein, während, wie erwähnt, die Griffithsche Rißlänge die Größenordnung von 1 bis 2 μ hat.

Besonders interessant sind die Verhältnisse beim Steinsalz. Hier ergibt sich aus der Griffithschen Formel an makroskopischem Material eine Rißlänge von etwa 0,5 mm. Gegen dieses Ergebnis wurden zwei Einwände erhoben, die bisher so schwerwiegend erschienen, daß man allgemein angenommen hat, die Griffithsche Formel sei für Kristalle (zumindest für solche mit ausgeprägter Spaltbarkeit) nicht anwendbar. Erstens hieß es, so lange Risse müßten schon sichtbar sein. Diese Folgerung ist jedoch nicht zwingend, da ein Riß unabhängig von seiner Länge erst dann sichtbar wird, wenn der Abstand der beiden Ufer in die Größenordnung der Lichtwellenlänge tritt. Zweitens wurde eingewendet, daß die Rißlänge nicht die Größenordnung des Kristalldurchmessers haben kann. Hierbei wurde allerdings übersehen, daß dieser Einwand sich nicht auf Kristalle mit sehr großen Griffithschen Rißlängen beschränkt, *sondern allgemein zutreffen müßte, insbesondere auch bei Glas und Quarzglas, aus denen man, wie erwähnt, Fäden herstellen kann, deren Durchmesser nur ein Tausendstel der Griffithschen Rißlänge ist.* Diese Schwierigkeit verschwindet erst mit der Annahme, daß die Rißlänge keine durchwegs konstante Größe ist, sondern abnimmt, sobald die Körperabmessungen in ihre Größenordnung kommen.

---

[1]) C. V. Boys, Smithsonian Report 1890, S. 315.

Diese Auffassung wird durch die Messungen von Jenckel[1]) an Steinsalz vollkommen bestätigt. Nach seinen Ergebnissen beginnt die Festigkeitszunahme auch hier bei Durchmessern, die in der Größenordnung der bisher als absurd angesehenen Griffithschen Rißlänge liegen (etwa 0,5 bis 1,0 mm). Die Argumente, die für die Nichtanwendbarkeit der Griffithschen Theorie bei Kristallen angeführt wurden, sind damit hinfällig geworden; *es gibt einen kritischen Durchmesser von der Größenordnung der Griffithschen Rißlänge, unterhalb dessen die Rißlänge mit den Körperabmessungen abnimmt und dadurch eine Festigkeitserhöhung verursacht.* Die Vorstellung langer Risse (z. B. beim Steinsalz) ist zwar etwas unbequem; sie befindet sich aber in quantitativer Übereinstimmung nicht nur mit den Jenckelschen Messungen, sondern auch mit anderen Beobachtungen, die weiter unten behandelt werden sollen.

5. Der Gedankengang des vorigen Paragraphen hat bereits Griffith[2]) dazu geführt, die Abhängigkeit der Festigkeit dünner Glasfäden von ihrem Durchmesser zu untersuchen. Den gefundenen Effekt wollte er dann allerdings durch die erwähnte Annahme einer Faserstruktur der Oberfläche erklären, die nach 3. die Größenordnung der Festigkeitserhöhung nicht ergeben kann und auch sonst durch keine Beobachtung gestützt wird. Nach dem Obigen muß die unmittelbare Ursache des Effektes in der Abnahme der Rißlängen unterhalb des kritischen Durchmessers liegen; eine eventuelle feste Oberflächenschicht kann die Festigkeit nicht mehr merklich beeinflussen, sobald das Zerreißen im Sinne der Griffithschen Theorie durch Rißausweitung erfolgt. Zu einer vollständigen Erklärung müßte man aber noch angeben, *warum* die Risse mit abnehmendem Durchmesser kleiner werden, nachdem die Körperabmessungen den kritischen Wert erreicht haben. Hierzu müßte man vor allem wissen, *wie* die Risse überhaupt entstehen. Diese Frage ist noch ganz ungeklärt; wahrscheinlich gibt es, je nach der Stoffart, verschiedene Ursachen der Rißbildung. Sehr plausibel ist für den Fall heteropolarer Kristalle die zuerst von Stranski[3]) geäußerte Vermutung, daß es sich um das Aufreißen der Oberfläche infolge der Oberflächenspannung[4]) handelt. Das Aufreißen braucht nicht ganz spontan

[1]) E. Jenckel, a. a. O.

[2]) A. A. Griffith, Trans. Roy. Soc. London (A) **221**, 163, 1920.

[3]) I. N. Stranski, Jahrb. d. Univ. Sofia **24**, phys.-math. Fak. **2**, 297, 1927/28; ZS. f. phys. Chem. **136**, 259, 1928; vgl. auch J. E. Lennard-Jones u. B. M. Dent, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 247, 1928.

[4]) Nicht zu verwechseln mit der spez. Oberflächenenergie; vgl. E. Orowan, ZS. f. Phys. **79**, 579 (Anhang), 1932.

zu sein, es ist möglich, daß man zuerst eine Energieschwelle überwinden muß, sei es durch die Wärmebewegung, sei es durch äußere Beschädigung oder durch die angelegte Spannung[1]). Ob es sich nun um eine ganz spontane oder „aktiviert-spontane" Rißbildung handelt, in jedem Falle kann man den Vorgang als durch innere Spannungen verursacht auffassen; unter der Wirkung von inneren Spannungen kann aber ein ungespannter Faden nie ganz durchreißen, so daß die Länge der größten Querrisse stets unter dem Fadendurchmesser bleiben muß.

6. Im Gegensatz zu Steinsalz, Selen und Kolophonium konnte Jenckel bei Metalleinkristallen (Zink) keinen entsprechenden Effekt nachweisen. Darin ist aber keine Widerlegung der obigen Auffassung zu erblicken, sondern nur ein Hinweis darauf, daß hier besondere Verhältnisse vorliegen, die unseren Voraussetzungen nicht entsprechen. In der Tat ist das Zerreißen eines Metallkristalls nach vorausgegangener Dehnung gar kein eigentlicher Bruch, sondern eine Erscheinung, die dem Zerreißen eines Glasfadens oberhalb der Erweichungstemperatur entspricht. Aber auch durch eine ganz kleine plastische Deformation werden die nach der Griffithschen Auffassung für den Bruchvorgang maßgebenden Verhältnisse grundlegend geändert (vgl. weiter unten den Abschnitt über Reißverfestigung.) Es ist sogar denkbar, daß die kleine Deformation, die relativ „undehnbare" Kristalle vor dem Zerreißen erleiden, bereits eine Reißverfestigung erzeugt, die den Querschnittseffekt in den Hintergrund treten läßt. Einen Anhalt dafür, daß auch Metalle eine Festigkeitserhöhung mit abnehmendem Durchmesser zeigen, bietet die Beobachtung von G. F. Taylor[2]), wonach die Zerreißfestigkeit von Antimonfäden bei 0,35 mm 50 kg/cm² ist, bei 0,03 mm dagegen 2000 kg/cm².

II. Die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von der Kornfeinheit polykristalliner Aggregate.

7. Es ist jedenfalls sicher, daß die in Vergleich zur theoretischen sehr niedrige technische Festigkeit auch bei den Metallen nicht durch eine

---

[1]) Auf die Möglichkeit eines nicht oder nicht ganz spontanen Aufreißens deuten die Versuche von Griffith (Proc. Int. Congr. Appl. Mech., Delft 1924) hin; seine Glasstäbe behalten noch einige Zeit nach der Herstellung ihre hohe Festigkeit, so daß die Risse hier möglicherweise einfach durch Beschädigung der Oberfläche entstehen. Daß auf diese Weise eine wohldefinierte technische Festigkeit zustande kommen kann, konnte im Falle von Glimmer nachgewiesen werden (E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, 235, 1933).

[2]) G. F. Taylor, Phys. Rev. (2) **23**, 655, 1924.

„Blockstruktur" oder „Sekundärstruktur"[1]) zustande kommt, sondern dadurch, daß der Bruch nicht gleichzeitig im ganzen Querschnitt erfolgt, entsprechend der Grundanschauung der Griffithschen Bruchtheorie. Nach der Blockstrukturhypothese wäre der Kristall aus winzigen Blöcken zusammengesetzt, in deren Innerem die theoretische Festigkeit herrschen soll; die technische Festigkeit wäre dagegen die Kohäsion *zwischen* den einzelnen Blöcken. Das technische Zerreißen (spröder Stoffe) wäre also hiernach ein im wesentlichen *homogener* Effekt, während es in der Griffithschen Bruchtheorie als Labilitätserscheinung auftritt. Es wurde bereits an anderer Stelle[2]) darauf hingewiesen, daß die Blockstrukturauffassung der Zerreißfestigkeit in allen der Prüfung bisher zugänglichen Fällen versagt hat; nach ihr wäre vor allem eine Überschreitung der normalen technischen Festigkeit nicht zu erklären, wie sie z. B. im Joffé-Effekt an Alkalihalogeniden, im Schutzrandeffekt[3]) an Glimmer und in dem oben behandelten Querschnittseffekt in Erscheinung tritt. Während aber diese Effekte an Metallen noch nicht beobachtet werden konnten, gibt es auch hier eine wohlbekannte Tatsache, nämlich die erhöhte Festigkeit polykristalliner Aggregate dem Einkristall gegenüber, die der Blockstrukturhypothese widerspricht. Wäre die technische Festigkeit ein „homogener" Effekt im obigen Sinne, entstanden durch eine echte Kohäsionsverminderung entlang gewisser Ebenen (wie z. B. der von Zwicky postulierten „Sekundärebenen"), so könnte man nicht verstehen, warum die Festigkeit eines Polykristalls so viel höher ist als die mittlere Festigkeit der in einem Querschnitt von ihm vorhandenen (freiliegend gedachten) Einkristalle.

Diese erhöhte und mit der Kornfeinheit wachsende Festigkeit des Polykristalls dem Einkristall gegenüber rührt offenbar daher, daß ein in einem Kristalliten entstandener Spaltriß, der in einer kristallographisch bestimmten Ebene liegen muß, vom Nachbarkristalliten aufgehalten wird, da dieser eine andere Orientierung hat. Erst bei einer höheren Beanspruchung, nachdem schon viele Kristallite Risse erhalten haben, wird es möglich sein, daß ein Riß sich auf einen Nachbarkristalliten ausbreitet; sobald dies eingetreten ist, werden die Spannungen an den Rändern des erweiterten

[1]) Vgl. F. Blank, Phys. ZS. **34**, 353, 1933. Eine Widerlegung der vom Urheber der „Sekundärstrukturhypothese", F. Zwicky, gegen meine Kritik (E. Orowan, ZS. f. Phys. **79**, 573, 1932) gerichteten Einwände und Angriffe (F. Zwicky, Helv. Phys. Acta **6**, 210, 1933) erscheint demnächst in der Helv. Phys. Acta.

[2]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, 235, 1933.

[3]) E. Orowan, a. a. O.

Risses größer, als sie vorhin waren, weil die im Sinne der Griffithschen Formel einzusetzende Rißlänge größer geworden ist. Jetzt ist also erst recht zu erwarten, daß der Riß sich weiter ausbreitet und zum Bruch führt.

Während also der Bruch eines homogenen spröden Körpers eintritt, sobald die Spannung am Kerbgrund des gefährlichsten Risses den Wert der theoretischen Festigkeit erreicht hat, ist es beim Polykristall anders. Hier kann sich der Riss zunächst nur so lange ausbreiten, bis er den Nachbarkristall trifft; um in diesen einzudringen, muß die Spannung am Kerbgrund (also an der Korngrenze) einen Wert erreichen, der *höher ist, als die theoretische Festigkeit des Kristalls in bezug auf die betreffende Spaltebene*, in der bisher der Riß lag. Wenn also der Kristallit nicht so groß ist, daß die erforderliche Spannungserhöhung bereits durch das Anwachsen der Rißlänge bis zum Kristallitdurchmesser zustande kommt, muß die äußere Spannung weiter erhöht werden, damit der Riß die Kristallitgrenze überschreiten kann.

8. Wir stellen die Frage, wie die Zugfestigkeit eines Polykristalls von der Korngröße abhängen wird. Um sie zu beantworten, braucht man nicht den absoluten Wert derjenigen kritischen Spannung zu kennen, die an der Korngrenze herrschen muß, damit der Riß in das Nachbarkorn eindringen kann; auch auf die Abhängigkeit dieser kritischen Spannung von der Orientierung der beiden Kristallite zueinander und zur äußeren Spannung kommt es nicht an. Denkt man nämlich den Polykristall unter Beibehaltung der Orientierung und der Gestalt der Kristallite ähnlich vergrößert oder verkleinert, so sieht man unmittelbar, daß eine Abhängigkeit der kritischen Korngrenzenspannung von der Orientierung in die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von der Korngröße nicht eingeht. Wir nehmen nun an, daß die kritische Korngrenzenspannung auch von der Kristallitgröße in erster Näherung nicht abhängt; dann lautet unsere Frage einfach: Wie hängt diejenige äußere Spannung, bei der die im Kerbgrund eines sich über den ganzen Kristalliten erstreckenden Risses herrschende Spannung den konstanten kritischen Wert erreicht, von der Korngröße (mittlerem Kristallitdurchmesser) ab?

Zur Beantwortung dieser Frage verwenden wir eine Formel, die, wie an anderer Stelle[1]) gezeigt wurde, aus den Rechnungen hervorgeht, die Inglis[2]) über die Kerbwirkung elliptischer Risse in einer Platte ausgeführt hat, und die der Griffithschen Formel äquivalent ist. Sie gibt die relative

[1]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, 235, 1933.
[2]) C. E. Inglis, Transact. Inst. Naval Architects, London, **55**, [1], 219, 1913.

Spannungserhöhung im Kerbgrund eines Risses gegenüber der äußeren (pauschalen) Spannung an und lautet:

$$\frac{\sigma_k}{\sigma} = 2\sqrt{\frac{c}{a}}. \tag{4}$$

σ_k ist die Spannung im Kerbgrund, σ die pauschale Spannung im Material, c die halbe Länge eines (auf der Spannungsrichtung senkrecht stehenden) inneren Risses oder die Tiefe eines ebensolchen Oberflächenrisses, und a der mittlere Atomabstand.

Die Inglisschen Rechnungen beziehen sich allerdings auf den Fall von Rissen, die zweidimensional sind, d. h. die Form eines unendlich langen elliptischen Zylinders haben; Gleichung (4) geht aus ihnen hervor, indem man die große Halbachse der Ellipse mit c, den Krümmungsradius im spitzen Scheitel dagegen mit dem mittleren Atomabstand a identifiziert. Bei den hier in Betracht kommenden Rissen, die sich über einen Kristalliten erstrecken, wäre es dagegen richtiger, sie als unendlich flache Linse zu schematisieren. Man kann aber einsehen, daß die Proportionalität der Kerbgrundspannung mit der Quadratwurzel der Rißlänge (bzw. des Rißdurchmessers) auch für solche Risse gilt.

Da nun die kritische Spannung σ_k von der Korngröße unabhängig sein soll, zeigt die Formel (4), wenn man die Rißtiefe c mit dem mittleren Korndurchmesser d identifiziert, daß *die Reißfestigkeit der Quadratwurzel des mittleren Korndurchmessers umgekehrt proportional sein muß*:

$$\tau_z = \frac{\text{Konst}}{\sqrt{d}}. \tag{5}$$

Diese Beziehung gilt nur für sprödes polykristallines Material. Sie kann ferner für sehr kleine und sehr große Korndurchmesser nicht gelten, da sie sonst Festigkeiten ergeben würde, die gegen ∞ bzw. 0 gehen. Ihre Gültigkeitsgrenzen sind leicht zu ermitteln. Ein Griffithscher Riß beginnt sich auszubreiten, sobald die äußere Spannung den aus (4) folgenden Betrag

$$\sigma = \sigma_{th} \cdot \frac{1}{2}\sqrt{\frac{a}{c}} \tag{4a}$$

(σ_{th} = theoretische Reißfestigkeit, c = Griffithsche Rißlänge) erreicht hat. Hat er sich nun über das ganze Korn ausgebreitet, so ist die Bedingung dafür, daß er ins Nachbarkorn eindringt,

$$\sigma \geqq \sigma_k \cdot \frac{1}{2}\sqrt{\frac{a}{d}}. \tag{4b}$$

Damit *dieselbe* äußere Spannung σ beide Vorgänge bewirken kann, muß die Beziehung

$$\left.\begin{aligned} \frac{\sigma_{th}}{\sqrt{c}} &\geqq \frac{\sigma_k}{\sqrt{d}}, \\ \text{oder} \quad \frac{d}{c} &\geqq \left(\frac{\sigma_k}{\sigma_{th}}\right)^2 \end{aligned}\right\} \tag{6a}$$

erfüllt sein.

$$d = c \cdot \left(\frac{\sigma_k}{\sigma_{th}}\right)^2 \tag{6a}$$

ist also der größte Korndurchmesser, für den die Formel (5) *noch gilt; für noch größere d fällt die Festigkeit des Polykristalls mit der mittleren Festigkeit des Einkristalls zusammen.*

Andererseits kann ja die Festigkeit des Polykristalls nicht größer sein als die über alle Orientierungen gemittelte theoretische Festigkeit $\bar{\sigma}_{th}$. Es muß also sein

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= \sigma_k \cdot \frac{1}{2}\sqrt{\frac{a}{d}} \leqq \bar{\sigma}_{th}, \\ \text{oder} \quad \frac{d}{a} &\geqq \left(\frac{1}{2}\frac{\sigma_k}{\bar{\sigma}_{th}}\right)^2. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

$$d = \frac{a}{4}\left(\frac{\sigma_k}{\bar{\sigma}_{th}}\right)^2 \tag{7a}$$

ist also die untere Grenze der Anwendbarkeit der Formel (5).

In Wirklichkeit werden bei ganz feinkörnigen Polykristallen wohl Risse (z. B. Oberflächenkratzer) vorhanden sein, deren Tiefe größer ist als der Korndurchmesser; dann werden diese Risse entsprechend der Griffithschen Formel die Reißfestigkeit bestimmen.

9. Ein Vergleich der Formel (4) mit der Erfahrung ist schwierig, da Zerreißversuche an spröden Polykristallen bei veränderter Kornfeinheit m. W. nicht vorliegen. Als Ersatz für solche kann man vielleicht die Versuche ansehen, die von Masing und Polanyi[1]) an reinem Zink mit zwei verschiedenen (durch Rekristallisation erzielten) Korngrößen ausgeführt wurden. Das Zerreißen erfolgte in flüssiger Luft, so daß die Dehnungen klein waren; da ferner an solchen Kristalliten, die an der Basisfläche reißen, keine Reißverfestigung auftritt[2]), ist die störende Wirkung dieser Erscheinung gemildert.

---

[1]) G. Masing u. M. Polanyi, ZS. f. Phys. **28**, 169, 1924.

[2]) Siehe weiter unten.

Tabelle 1 enthält die Mittelwerte der von Masing und Polanyi gemessenen Reißfestigkeiten und der zugehörigen Kornquerschnitte; daneben das Produkt aus der Reißfestigkeit und der vierten Wurzel des Kornquerschnittes, das nach (4) konstant bleiben muß. Die Extremwerte dieses Produktes verhalten sich nun etwa wie 1 : 2; im selben Verhältnis schwanken aber auch die Extremwerte der Reißfestigkeit für das grobkörnige Material, so daß man sagen kann, die Meßergebnisse lassen sich, soweit es ihre Reproduzierbarkeit gestattet, in ausreichender Weise durch die Formel (4) darstellen.

Tabelle 1.

Material	Reißfestigkeit σ_z in kg/mm²	Mittlerer Kornquerschnitt q in μ^2	$\sigma_z \cdot \sqrt[4]{q}$
Zink I von Kahlbaum, mittlere Breite der Probe etwa 4 mm	14,2	etwa 80	42,5
	5,75	30—50 000	75,5
			86,0
Zink I von Kahlbaum, mittlere Breite der Probe etwa 2,5 mm	15,8	80	47,2
	3,0	50 000	44,8
Zink „Kahlbaum“	15,4	80	46,0
	16,0	80	47,9
	4,98	40 000	70,5

III. Die Reißverfestigung.

10. Durch Änderung der Ausgangsorientierung, der Versuchstemperatur oder der Belastungsgeschwindigkeit kann man in der Regel erreichen, daß dem Zerreißen verschieden starke Dehnungen vorangehen. In diesen Fällen zeigt es sich dann meist, daß die Reißfestigkeit von dem Betrag der vorangehenden Abgleitung abhängt; manchmal wächst sie mit zunehmender Abgleitung, manchmal wird sie nicht merklich geändert oder gar etwas erniedrigt. Im ersten Falle nennt man die Erscheinung „Reißverfestigung“, im letzten wollen wir sie negative Reißverfestigung nennen.

Aus der Griffithschen Bruchtheorie läßt sich unmittelbar das Auftreten solcher Effekte voraussagen. Fallen Gleit- und Spalt- (bzw. Reiß-) ebenen *nicht* zusammen, so werden die Spaltebenen bei der plastischen Dehnung von den sie durchsetzenden aktiven Gleitebenen in einzelne Streifen aufgeteilt (deren Zahl also die der hindurchgehenden Gleitpakete ist), die durch den Translationsvorgang treppenförmig gegeneinander versetzt werden. War in der Spaltebene vor der Dehnung ein Riß vorhanden, der sich über mehrere Gleitpakete erstreckt, so wird er bei der Translation ebenfalls zerteilt und die einzelnen Teile in verschiedene Ebenen befördert. Nach der Dehnung kann also der Riß höchstens so lang sein, wie die Breite

des Streifens, den das dickste Gleitpaket aus der Spaltebene herausschneidet (die Griffithsche Rißlänge ist ja die *Breite* eines strenggenommen unendlich langen Risses). Mit der Abnahme der größten Rißlänge ist nun eine Erhöhung der Reißfestigkeit verbunden, nämlich eben die Reißverfestigung. Eine solche Auffassung der Reißverfestigung ist offenbar schon in der Arbeit von Joffé, Kirpitschewa und Lewitzky[1]) vorhanden.

Sind andererseits Gleitebenenschar und Spaltebenenschar *identisch*, so kann dieser Effekt nicht auftreten; wegen der Auflockerung an den Gleitebenen ist sogar eine kleine Herabsetzung der Reißfestigkeit, also eine negative Reißverfestigung zu erwarten.

Diese Auffassung wird durch die Versuche von E. Schmid[2]) an Zn-Kristallen vollkommen bestätigt. Die hexagonalen Kristalle von Zn reißen bei der Temperatur der flüssigen Luft entweder an der Basisebene (die gleichzeitig ihre Gleitebene ist) oder an der Prismenebene. Im ersten Falle ist keine Reißverfestigung beobachtbar, ja, es sind Andeutungen einer schwachen Herabsetzung der Reißfestigkeit vorhanden; im zweiten Falle beträgt die Reißverfestigung bis etwa 300%.

IV. Die Abhängigkeit der Reißfestigkeit vom umgebenden Medium.

11. Florensky[3]) und Schurkow[4]) fanden, daß die Festigkeit von Glimmerblättchen und Quarzglasfäden vom Medium abhängt, in dem das Zerreißen stattfindet. Nach Schurkow ist die Reißfestigkeit von im Hochvakuum erhitzten und zerrissenen Quarzglasfäden 3,5 bis 4,5mal höher, als wenn man sie unter Luftzutritt zerreißt. Die Festigkeit beim Zerreißen in Wasser ist ebenso groß wie in feuchter Luft; allgemein ist die Festigkeit im Dampfe einer Flüssigkeit so groß wie in der Flüssigkeit selbst. Die Abhängigkeit der Reißfestigkeit von der Dicke ist in allen Fällen dieselbe, der Einfluß des umgebenden Mediums ist einfach durch einen konstanten Faktor charakterisiert.

Die einzige zur Erklärung dieser Erscheinung im Sinne der Griffithschen Theorie verfügbare Größe ist die Oberflächenenergie. Kann das umgebende Medium während der Ausbreitung eines Oberflächenrisses in diesen eindringen, so ist in die Griffithsche Formel nicht die Oberflächen-

---

[1]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**. 286, 1924; S. 300, Zeile 9 bis 11 von oben.

[2]) E. Schmid, ebenda **32**, 918, 1925.

[3]) Florensky, Westnik Elektrotechniki Nr. 2, 1930 (russisch).

[4]) S. Schurkow, a. a. O.

energie gegen Vakuum, sondern gegen die betreffende Substanz einzusetzen; diese ist stets niedriger, was eine Erniedrigung der Reißfestigkeit gegenüber der Vakuumfestigkeit bedeutet.

Die Oberflächenenergie eines festen Körpers gegen Vakuum und gegen Luft ist bisher nur in einem Falle bekannt, nämlich bei der Hauptspaltebene von Glimmer. Obreimow[1]) fand, daß zum Spalten von Glimmer im Vakuum eine etwa zehnmal so große Arbeit erforderlich ist wie in Luft. Da Glimmer und Quarz nicht ganz verschiedenartige Körper sind, mag es zu einem rohen Vergleich gestattet sein, diesen Faktor versuchsweise in die Griffithsche Formel einzusetzen. Das ergibt eine $\sqrt{10}$ fache Erhöhung der Reißfestigkeit im Vakuum gegenüber der Festigkeit in Luft, also gerade den Schurkowschen Faktor.

Man kann auch verstehen, warum es gleichgültig ist, ob man den Körper in einer Flüssigkeit selbst oder in ihrem Dampfe zerreißt. In den engen Rissen muß schon bei niederem Dampfdruck eine Kapillarkondensation stattfinden, so daß sie in jedem Falle mit der Flüssigkeit gefüllt sind. Würde der Effekt dagegen in der Erniedrigung einer „Oberflächenfestigkeit" durch die Adsorptionsschicht bestehen, so müßte die Festigkeit von der Dichte der Adsorptionsschicht, also von dem Dampfdruck abhängen.

Eine weitere Möglichkeit zur Nachprüfung dieser Auffassung ergibt sich, wenn man bedenkt, daß die adsorbierte Substanz in engen Rissen bei der Vertiefung des Risses nur langsam nachdiffundieren kann. Es ist also zu erwarten, daß beim plötzlichen Reißen (im „dynamischen Zugversuch") sich eine erhöhte Reißfestigkeit und als Grenzwert bei stets abnehmender Versuchsdauer unabhängig vom umgebenden Medium immer derselbe Wert, nämlich der Vakuumwert, ergibt. Eine Erscheinung, die die Existenz eines solchen Effektes wahrscheinlich macht, konnte bei Zugversuchen an Glimmer tatsächlich beobachtet werden[2]).

Eine besondere Bedeutung hat dieser Effekt für die Entscheidung der Frage, ob innere oder Oberflächenrisse für das frühzeitige technische Zerreißen verantwortlich sind. Hängt die Reißfestigkeit vom umgebenden Medium ab, so muß der Riß, von dem das Zerreißen ausgeht, mit dem Außenraum in Verbindung stehen, d. h. — wenn man ganz spezielle, nicht wahrscheinliche Annahmen vermeiden will — *ein Oberflächenriß* sein. Daß das Zerreißen von Oberflächenrissen ausgeht, wurde übrigens gerade beim Quarzglas und beim Glimmer auch unmittelbar nachgewiesen[3]).

---

[1]) J. W. Obreimow, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 290, 1930.
[2]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, 235, 1933; S. 261 bis 262.
[3]) Quarzglas: A. A. Griffith, a. a. O.; Glimmer: E. Orowan, a. a. O.

V. Der Joffé-Effekt.

12. Kristalle von Alkalihalogeniden, insbesondere von Steinsalz, zeigen eine bis auf das 20fache erhöhte Reißfestigkeit, wenn man während des Zerreißens oder kurz vorher eine hinreichend dicke Oberflächenschicht ablöst. Die *ursprüngliche*, von seinem Entdecker herrührende Interpretation dieses Joffé-Effektes[1]) lautet folgendermaßen. Unter gewöhnlichen Umständen liegt die Streckgrenze, d. h. die Spannung, bei der merkliche Dehnung einsetzt, *etwas höher als die Reißfestigkeit* des (unverfestigten) Kristalls, so daß es beim normalen Zugversuch nicht zu einer Dehnung mit begleitender Reißverfestigung kommen kann. Löst man aber die Oberfläche und mit ihr die gefährlichsten Griffithschen Risse ab, so steigt die Reißfestigkeit über die Streckgrenze hinaus und die einsetzende Dehnung erhöht dann infolge der Reißverfestigung die Reißfestigkeit weiter[2]).

Diese Erklärung konnte sich jedoch nicht allgemein durchsetzen; trotz der überraschend großen Rißlängen, zu denen die Griffithsche Formel beim Steinsalz führt, wurde angenommen, daß die Oberflächenrisse höchstens einige μ tief sein können; damit war aber schwer zu vereinbaren, daß man bis zum Erscheinen des Joffé-Effektes mindestens 0,5 bis 1,0 mm ablösen muß.

Nach Ewald und Polanyi[3]) ist ebenfalls Reißverfestigung die Hauptursache des Effektes; die hierzu erforderliche Dehnung soll aber nicht durch Erhöhung der Reißfestigkeit, sondern durch eine *Erniedrigung der Streckgrenze* infolge der Oberflächenablösung zustande kommen.

Ein von Smekal[4]) herrührender Erklärungsversuch will schließlich die Ursache der Plastizierung in einer Veränderung innerer „Lockerstellen" durch das eindringende Wasser erblicken; die Festigkeitserhöhung soll auch hier, ähnlich wie in der ersten Joffé schen und in der Ewald-Polanyischen Erklärung, eine Folge der Reißverfestigung sein. Nähere Vorstellungen darüber, worin diese Wirkung des eindringenden Wassers besteht, wurden nicht entwickelt.

Im nachfolgenden soll eine Zusammenfassung der vorliegenden Tatsachen unter Berücksichtigung der in den Abschnitten I. bis IV. dieser

---

[1]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

[2]) In einer späteren Veröffentlichung (ebenda **28**, 911, 1928) nahm Joffé an, der *Gesamtbetrag* der Festigkeitserhöhung rühre von der Beseitigung der Oberflächenrisse her.

[3]) W. Ewald u. M. Polanyi, ZS. f. Phys. **28**, 29, 1924.

[4]) A. Smekal, Naturwissensch. **16**, 743, 1045, 1928; Phys. ZS. **32**, 187, 1931.

Arbeit gewonnenen Gesichtspunkte gegeben werden. Eine solche Darstellung ist wohl nicht überflüssig, da ein Teil der neueren Arbeiten sich mit der Beschreibung der Versuchsergebnisse begnügt, ohne alle Konsequenzen aus ihnen zu ziehen.

13. Die Bedeutung des Joffé-Effektes als eines der Beweise dafür, daß die „technische Reißfestigkeit" nicht mit der „wahren Kohäsion" des Kristallgitters zusammenfällt, ist gesichert. Ob die Festigkeitserhöhung durch das Ablösen von Oberflächenrissen zustande kommt, oder dadurch, daß längere Risse beim Gleitvorgang zerstückelt werden (Reißverfestigung), ist in dieser Beziehung belanglos.

Für die Beantwortung der weitergehenden Frage nach dem Mechanismus der Rißausbreitung und nach der Natur der Griffithschen Risse wäre es dagegen notwendig, den Einfluß der Oberflächenablösung von der der Reißverfestigung zu trennen; damit wäre auch die Entscheidung zwischen der Joffé schen und der Ewald-Polanyischen Auffassung gegeben. Die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse ermöglichen noch keine endgültige Entscheidung, es ist aber sicher, daß die alleinige Berücksichtigung der Reißverfestigung *nicht* ausreicht. Nach Schmid und Vaupel[1]) haben nämlich getemperte Steinsalzstäbe im Trockenversuch trotz 1 bis 2 %iger Dehnung eine auf die Hälfte herabgesetzte Reißfestigkeit, wahrscheinlich infolge der Bildung von Oberflächenrissen beim Tempern.

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, daß der Versuch Sperlings[2]), die Gleichheit der Streckgrenzen von trockenem und bewässertem Steinsalz nachzuweisen (womit die Ewald-Polanyische Auffassung widerlegt wäre), unkorrekt ist. Er hat die Streckgrenze beim *trockenen* Salz aus dem Auftreten der Translationsstreifung, beim *bewässerten* aus der ersten bei willkührlicher (622facher) Vergrößerung beobachtbaren bleibenden Dehnung ermittelt; beide Angaben brauchen außer der größenordnungsmäßigen Gleichheit nichts miteinander zu tun zu haben. Um diesem Einwand zu begegnen, hat Sperling die Streckgrenze für einen trockenen und einen nach kurzem Anfeuchten (30 Sekunden) 5 Minuten getrockneten Kristall polarisationsoptisch bestimmt und etwa gleich gefunden. Für unseren Zweck ist das nichtssagend, da die von Ewald und Polanyi festgestellte große Plastizität nur vorhanden ist, solange die Oberfläche fortwährend abgelöst wird; die Dehnung kommt sofort zum Stillstand, wenn das Wasser abpipettiert wird.

---

[1]) E. Schmid u. O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929.
[2]) G. F. Sperling, ebenda **74**, 476, 1932.

14. Während es demnach gegenwärtig nicht möglich ist, zwischen der Joffé schen und der Ewald-Polanyischen Auffassung eindeutig zu entscheiden, kann man zeigen, daß der Effekt nicht, wie Smekal es vermutete, durch eindringende Flüssigkeit hervorgerufen sein kann. Bekanntlich erzeugt Berührung mit konzentrierter Salzlösung weder Plastizität noch Festigkeitserhöhung; beide entstehen nur, wenn die Oberfläche tatsächlich abgelöst wird. Dringt aber Wasser oder ein anderes Lösungsmittel in die Risse des Kristalls, so ist es nach ganz kurzem Wege (also in unmittelbarer Nähe der Oberfläche) schon gesättigt, kann also nicht anders wirken als eine von vornherein konzentrierte Lösung. Die Größenordnung dieses „Sättigungsweges" kann man leicht abschätzen. Schematisiert man den Riß als ebenen Spalt von der Weite d, so ist die Kraft, die die Flüssigkeit in den Spalt zieht (alles folgende auf 1 cm Breite bezogen), 2α (α = Oberflächenspannung; vollständige Benetzung vorausgesetzt). Der treibende Druckunterschied ist also

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{d} \text{ dyn/cm}^2. \tag{8}$$

Wir wollen jetzt die sekundlich in den Spalt strömende Flüssigkeitsmenge und hieraus die Wanderungsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsfront im Spalt berechnen; dann unter Zugrundelegung einer überschläglichen unteren Schranke für die Lösungsgeschwindigkeit ermitteln, *wieweit das Wasser in den Riß höchstens eindringen kann, ehe es praktisch gesättigt wird*?

Die vom Druckunterschied Δp durch einen Spalt von der Weite d und der Länge x je Zentimeter Breite geförderte Flüssigkeitsmenge ist

$$V = \frac{\Delta p \cdot d^3}{12\,\eta \cdot x} \text{ cm}^3/\text{sec} \tag{9}$$

(η ist die Reibungszahl der Flüssigkeit). Diese Formel wird genau so abgeleitet, wie die für Röhren mit Kreisquerschnitt geltende Poiseuillesche.

Ist u die Wanderungsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsfront, so gilt die Beziehung

$$V = u \cdot d; \tag{10}$$

Aus (8), (9) und (10) ergibt sich

$$u = \frac{\alpha d}{6\,\eta\, x}. \tag{11}$$

Aus (11) entsteht durch Integration wegen $u = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$:

$$x^2 = \frac{\alpha d}{3\,\eta} \cdot t. \tag{12}$$

x ist die Entfernung der Flüssigkeitsfront im Spalt von der Kristalloberfläche zur Zeit t nach dem Beginn des Eindringens.

Um eine *untere Schranke* für die Lösungsgeschwindigkeit zu erhalten, wurden größere NaCl-Kristalle mit wohldefinierter Oberfläche (zwischen 10 und 20 cm^2) an Rührstäbchen angebunden und in reinem Wasser kräftig herumgeschwenkt. Aus der Versuchsdauer, der Gewichtsabnahme und der mittleren Oberfläche ergab sich bei Zimmertemperatur eine Lösungsgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-3}$ g je Sekunde und cm^2 Oberfläche[1]). Ohne Berücksichtigung der Konzentrationszunahme würde also 1 cm^3 Wasser die zur Sättigung erforderlichen 0,36 g NaCl in $\frac{0{,}36}{3 \cdot 10^{-3}} = 120$ Sekunden aufnehmen; nimmt man an, daß die Lösungsgeschwindigkeit proportional dem Abstand von der Sättigungskonzentration ist, so beträgt die Zeit, die nötig ist, damit 1 cm^3 Wasser in Berührung mit 1 cm^2 Kristalloberfläche *bis auf* $1‰$ gesättigt wird, $120 \cdot \text{lognat } 1000 = 830$ Sekunden.

Als Spaltweite nehmen wir 0,1 μ an (die untere Grenze der Sichtbarkeit); die Diffusion ist in diesem Falle sicher viel rascher als selbst bei kräftigster Rührung. 1 cm^2 Spaltoberfläche wird also von $\frac{d}{2} = 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm^3 Wasser bedeckt; die $999‰$ige Sättigung des im Spalt fließenden Wassers erfordert demnach

$$830 \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-5} = 4{,}15 \cdot 10^{-3} \text{ Sekunden.}$$

Während dieser Zeit hat sich die Flüssigkeit nach (J2)

$$x = \sqrt{\frac{\alpha \cdot d}{3\eta} t} = \sqrt{\frac{75 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}15 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-2}}} = 0{,}01 \text{ cm,}$$

also 0,1 mm tief in den Spalt hineingezogen (für Wasser ist $\alpha = 75$, $\eta = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ gesetzt).

Stellen, die tiefer als höchstens ein Zehntel Millimeter tief liegen, kommen also nie mit ungesättigter Lösung in Berührung (die Einziehgeschwindigkeit ist ja viel größer als die Geschwindigkeit, mit der die Oberfläche abgelöst wird). Da nun der Joffé-Effekt auch an Kristallen auftritt, bei denen man den größten Teil des Querschnittes in unbelastetem Zustande abgelöst hat, nicht aber an solchen, die in gesättigter Lösung liegen, *kann die eventuell ins Kristallinnere gezogene Flüssigkeit nicht die Ursache des Joffé-Effektes sein.*

Die Unwahrscheinlichkeit der Smekalschen Auffassung geht übrigens schon aus folgenden Tatsachen hervor.

---

[1]) Herrn Dr. T. Erdey-Grúz vom III. chem. Inst. der Universität Budapest, der mir Gelegenheit zur Ausführung der Versuche gab, möchte ich auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Erstens gibt Auflösung in wasserfreiem Methylalkohol und in rauchender Schwefelsäure an KJ genau denselben Effekt wie Wasser[1]). Es ist nun höchst unwahrscheinlich, daß chemisch ganz verschiedene Substanzen genau dieselbe Wirkung hätten wie Wasser, während dieselbe Wirkung durch einfache Sättigung schon verschwindet.

Zweitens findet in den feinen Rissen schon an feuchter Luft Kapillarkondensation statt, so daß diese wohl zum größten Teil schon immer mit konzentrierter Salzlösung gefüllt sind (die meisten Steinsalzkristalle fühlen sich feucht an!)

15. Es folgt, daß die Smekalsche Auffassung des Joffé-Effektes nicht aufrechtzuerhalten ist und daß zwischen den Erklärungen von Joffé und von Ewald und Polanyi bisher noch nicht ausgeführte Versuche entscheiden müssen.

Aus den im ersten Teil dieser Arbeit behandelten Tatsachen kann man übrigens sehen, daß die großen Rißlängen, die Joffé annehmen muß, keinesfalls gegen seine Auffassung sprechen. Sowohl die Griffithsche Formel als auch die Jenckelschen Versuche führen zu derselben Rißlänge von der Größenordnung 0,5 bis 1,0 mm; *das ist aber auch die Schichtdicke, die man ablösen muß, damit der Joffé-Effekt erscheint.* Es ist also anzunehmen, daß diese Griffithsche Rißlänge trotz ihrer ungewohnten Größe eine bestimmte physikalische Bedeutung hat, deren Klarstellung eine der nächsten Aufgaben der physikalischen Festigkeitslehre sein muß.

Zusammenfassung.

1. Die erhöhte Festigkeit dünner Fäden folgt in naheliegender Weise aus der Griffithschen Theorie für den Fall, daß der Fadendurchmesser in die Größenordnung der Rißlänge tritt. Die Übereinstimmung zwischen „kritischem Durchmesser“ und Griffithscher Rißlänge wird durch die Erfahrung bestätigt.

2. Die höhere Festigkeit polykristalliner Stoffe dem Einkristall gegenüber rührt daher, daß ein in einem Kristalliten entstandener Riß erst bei höherer äußerer Spannung in den anders orientierten Nachbarkristalliten eindringen kann. Nach dieser Vorstellung muß die Festigkeit eines (spröden) Polykristalls ungefähr der Quadratwurzel des mittleren Korndurchmessers umgekehrt proportional sein.

3. Die Reißverfestigung ist eine Folge der Zerteilung der Griffithschen Risse durch Gleitebenen; sie kann nur auftreten, wenn die Reißebene

[1]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **72**, 613, 1931.

von aktiven Gleitebenen durchsetzt wird, was die von E. Schmid an Zn erhaltenen Resultate erklärt.

4. Der Einfluß des umgebenden Mediums besteht in einer Herabsetzung der in die Griffithsche Formel eingehenden Oberflächenenergie; die Reißfestigkeit ist der Quadratwurzel der gegenseitigen Oberflächenenergie von Zerreißprobe und Einbettungssubstanz proportional.

5. Die Größenordnung der zum Erscheinen des Joffé-Effektes abzulösenden Schichtdicke stimmt mit der Griffithschen Rißlänge, sowie mit dem kritischen Durchmesser dünner Fäden überein, was die Joffésche Erklärung des Effektes unterstützt.

Zwischen der Jofféschen und der Ewald-Polanyischen Erklärung müssen noch ausstehende Versuche entscheiden; dagegen läßt sich zeigen, daß die Smekalsche Auffassung nicht aufrechtzuerhalten ist.

Die Molekularspektra einiger Indium- und Gallium-Halogenide.

Von **A. Petrikaln** und **J. Hochberg** in Riga.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1933.)

Es wurden folgende Verbindungen aus sehr reinen Metallen und reinen Halogenen hergestellt: $InCl_2$, InCl, InBr, $GaCl_2$, $GaBr_3$, GaI_3. Die Absorptions- und Emissionsspektren dieser Verbindungen wurden in einer Quarzapparatur bei verschiedenen Temperaturen im ultravioletten Gebiet untersucht. Die Di- und Trihalogenide sind bei höheren Temperaturen in der Dampfphase im Gleichgewicht mit den Monohalogeniden, die ihrerseits ein Bandenspektrum ergeben; höhere Halogenide sind im angeregten Zustande instabil, sie dissoziieren und geben kontinuierliche Spektren. Alle Bandenspektren der Monohalogenide sind ziemlich gleichartig gebaut; es waren immer ein kurzwelligeres System *A* und langwelligeres System *B* zu beobachten. Bei InCl und GaCl wurden ihre *A*-Systeme als Singulettsysteme erkannt und konnten in Schwingungsterme aufgeschlossen werden. Auch die beobachteten Isotopieaufspaltungen konnten bestimmten Molekülen zugeordnet werden. Die *B*-Systeme aller untersuchten Verbindungen konnten ebenfalls als Singulettsysteme aufgeschlossen werden, nur die Beträge der Elektronensprünge ließen sich nicht ermitteln wegen Fehlens der ersten unteren Schwingungsterme des nichtangeregten Zustandes.

Einleitung.

Von den Halogeniden der dritten Gruppe (erste Untergruppe) des periodischen Systems hat Jevons[1]) die Emissionspektren von BCl_3 und $AlCl_3$ im Geisslerrohr beobachtet. $AlCl_3$ gab ein Bandenspektrum zwischen 2724 Å und 2590 Å und BCl_3 zwischen 2854 und 2724 Å. Die Bandenkanten wurden gemessen, doch gelang eine Analyse der Spektren nicht.

Die Molekularspektren der Indium- und Galliumhalogenide waren bis jetzt ganz unbekannt. Am besten untersucht sind in dieser Hinsicht diejenigen der TlCl, TlBr und TlJ. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der letztgenannten Verbindungen haben Butkow und Terenin[2]) erhalten und analysiert.

TlCl gab ein Bandensystem zwischen 3391 und 3176 Å, dessen Banden nach rot hin abschattiert waren; auch TlBr gab ein analoges Spektrum zwischen 3644 und 3399 Å. Entsprechend konnte auch beim TlJ ein Absorptionsspektrum festgestellt werden, dessen Auswertung infolge der

[1]) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 174, 1924.

[2]) K. Butkow u. A. Terenin, ZS. f. Phys. **49**, 865, 1928; K. Butkow, ebenda **58**, 232, 1929.

unstabilen Zustände bei der Erregung nicht möglich war. Die Spektren der Thalliumhalogenide konnten auch in Fluoreszenz beobachtet werden, aber man erhielt keine Emissionsspektren. Beim TlCl konnte Butkow einige Banden in sein Schema nicht einordnen und meinte, daß diese einem anderen System zuzuordnen seien.

Dies dürfte sehr wahrscheinlich sein, denn wir konnten bei den Indium- und Galliumhalogeniden nicht nur Bandenspektren von der Art, die Butkow gefunden hat, feststellen, sondern bei höheren Temperaturen und höheren Dampfdichten auch andere Systeme. Hier liegen sie im Spektrum recht weit auseinander. Es ist möglich, daß sie sich bei den Thalliumhalogeniden mit den analysierten Systemen teilweise decken.

Die kurzwelligeren Systeme *A* des Indiums und Galliums, die den von Butkow aufgefundenen beim Tl entsprechen, sind auch nicht in der Emission zu erhalten, dagegen treten die Systeme *B*, die mehr nach langen Wellen hin liegen, stets in Emission auf.

Wir haben auch ein Absorptionsspektrum des TlF erhalten, das im allgemeinen denen der oben beschriebenen ähnelt; eine Analyse des Spektrums ist uns noch nicht gelungen.

Präparatives.

Wegen der Seltenheit der Elemente Indiums und Galliums sind in der Literatur recht spärliche Angaben präparativen Charakters zu finden. Gallium gibt zwei- und dreiwertige Verbindungen, von denen am besten die Chloride bekannt sind. Indium gibt ein-, zwei- und dreiwertige Verbindungen, wobei die zweiwertigen am wenigsten stabil sind.

Als Ausgangsmaterial lagen metallisches Gallium von den *Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall* vor, dessen Reinheitsgrad 99,9% beträgt. Das metallische Indium enthielt noch merkliche Mengen Zn und Cd; es wurde daher nach der Methode von Thiel[1]) und Mathers[2]) rein dargestellt. Nach dieser Methode erhält man (zuletzt elektrolytisch) ganz reines metallisches Indium. Folgende Verbindungen wurden synthetisch erhalten: $GaCl_2$, $GaBr_3$, GaJ_3, InCl, $InCl_2$, InBr. Gallium (2)-Chlorid wurde aus reinem Gallium nach Nilson und Pettersson[3]) und Boisbaudrain und Jungfleisch[4]) hergestellt. Der Schmelzpunkt zeigte nur 3° Differenz gegen den in der Literatur angegebenen Schmelzp. 164°.

[1]) A. Thiel, ZS. f. anorg. Chem. **40**, 280, 1904.
[2]) F. C. Mathers, Chem. Ber. **40**, 1220, 1907.
[3]) L. F. Nilson u. O. Pettersson, C. R. **107**, 527, 1888.
[4]) L. Boisbaudrain u. E. Jungfleisch, C. R. **86**, 578, 1878.

Gallium (3)-Bromid, das nach Klemm und Tilk[1]) bereitet wurde, war eine rein weiße kristalline Masse, die den in der Literatur bekannten Schmelzp. 124° zeigte. Gallium (3)-Jodid, ebenso nach Klemm und Tilk hergestellt, war eine leicht gelbliche Masse, deren Schmelzpunkt dem bekannten von 210° sehr nahe kam. Indium (1)-Chlorid erhält man am besten, wenn man höhere Chloride in Gegenwart von Indiummetall erhitzt, wie das Nilson und Pettersson und auch Klemm und Bräutigam[2]) beschrieben haben; das Präparat hatte eine gelblichrote Farbe und zeigte eine enantiotrope Umwandlung bei 150° C. Über dieser Temperatur ist die rote Modifikation die stabilere.

Indium (2)-Chlorid nach Klemm und Bräutigam enthielt man durch Überleiten von trockenem HCl. Indium (1)-Bromid wurde aus dem $InBr_2$ nach Thiel[3]) hergestellt.

Bei der Herstellung aller Präparate wurde darauf geachtet, daß sie nicht mit Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in Berührung kamen; ebenso wurde jede Verbindung in kleine Glasampullen in einer CO_2-Atmosphäre eingeschlossen. Die Glasampullenmethode, die der eine von uns[4]) schon früher mit Erfolg benutzt hat, gibt die Möglichkeit, Stoffe in die Quarzabsorptionsapparatur einzuführen, ohne daß sie mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit in Berührung kommen.

Apparatur und Methodik.

Für die Beobachtungen in Absorption sowie auch in der Emission diente ein zylindrisches Quarzrohr (40 cm lang) mit planparallelen Fenstern. Außer einer Seitenabzweigung für das Evakuieren war noch ein zweiter, etwa 20 cm langer Ansatz vorhanden. In dieses Seitenrohr wurde die Ampulle mit dem Halogenid eingeführt und das Ende des Quarzrohres zugeschmolzen. Nach gründlichem Evakuieren und Ausheizen der Apparatur wurde mit einem Bunsenbrenner das Ende scharf erhitzt, um das spitze Ende der Glasampulle zu erweitern; durch den inneren Druck der CO_2 entsteht in der Ampulle ein kleines Loch, durch das dann die Halogenide in das Absorptionsrohr hineindestilliert werden. Nachher wird der Teil mit der Ampulle abgeschmolzen.

Ein längeres Seitenrohr war unbedingt nötig, um das Präparat bei zwei verschiedenen Temperaturen halten zu können: dies Rohr ragte aus

[1]) W. Klemm u. W. Tilk, ZS. f. anorg. Chem. **207**, 163, 1932.
[2]) W. Klemm u. M. Bräutigam, ZS. f. anorg. Chem. **152**, 251, 1926.
[3]) A. Thiel, ZS. f. anorg. Chem. **40**, 280, 1904.
[4]) A. Petrikaln, ZS. f. Phys. **51**, 395, 1928.

dem Ofen heraus und konnte durch eine zweite sehr kleine Vorrichtung, bestehend aus einem Aluminiumblock mit Heizwicklungen, auf jede gewünschte Temperatur eingestellt werden. Dieser Sekundärofen bestimmte den Dampfdruck in dem Apparat, wogegen das Hauptrohr in einem elektrischen Ofen auf eine viel höhere Temperatur (bis 1000° C) gebracht werden konnte. Wenn es nötig war, konnte das Seitenrohr auch gekühlt werden.

Als Quelle des kontinuierlichen Spektrums wurde ein Entladungsrohr mit Wasserstoff benutzt, das bei 3 mm Druck mit 5000 Volt Wechselstrom betrieben wurde.

Nachdem die Absorptionsversuche beendet waren, wurde stets noch auf Emission untersucht, dabei stellte man den Dampfdruck so ein, daß das maximale Leuchten zu beobachten war. Die Anregung erfolgte durch Außenelektroden in einem hochfrequenten Schwingungskreis nach Gehrcke und Lau[1]).

Alle Spektraluntersuchungen wurden mit zwei Quarzspektrographen ausgeführt. Das kleinere Modell mit Steinsalzprisma und einer Lichtstärke 1 : 3, diente für Orientierungsversuche und gab eine Länge des Spektrums von 6 cm zwischen 5800 und 2100 Å; das große Modell von der Firma C. Leiss zeigte eine Länge des Spektrums von etwa 18 cm zwischen 5800 und 2300 Å. Durch Umbau der Kassette konnte der Filmstreifen in der ganzen Länge des Spektrums dem gekrümmten Bildfelde angepaßt werden, wodurch das gesammte Spektrum eine vorzügliche Schärfe erhielt. Als Vergleichsnormale wurde das Eisenspektrum von einem Pfundschen Bogen mit aufgenommen.

Die Versuche wurden mit $InCl_3$ begonnen; nachher wurden auch $InCl_2$ und InCl benutzt. Obwohl in der Literatur die beiden letzten Verbindungen als stabil gelten, so war doch stets bei der Destillation im Vakuum eine partielle Zersetzung mit Ausscheidung von Indiummetall und Bildung von höherem Chlorid zu beobachten.

Alle drei Oxydationsstufen gaben dasselbe Spektrum, das wegen seines einfachen Aufbaues der Molekel InCl zuzuschreiben ist. Auch die weiteren Untersuchungen mit anderen Halogeniden zeigten, daß es keinen Sinn hatte, stets nur die Monohalogenide synthetisch herzustellen, denn man erhielt immer dasselbe Bandenspektrum unabhängig von der Oxydationsstufe.

Alle untersuchten Indium- und Galliumhalogenide geben analoge Spektren. Ein kurzwelligeres System (entsprechend dem bei den Thallium-

[1]) E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. **76**, 673, 1925.

halogeniden) werden wir als System *A* bezeichnen. Außerdem geben alle Halogenide ein weiter nach langen Wellen hin liegendes System mit Banden, die nach kurzen Wellen hin abschattiert sind. Dies System werden wir als System *B* bezeichnen.

Das System *B* erscheint immer später als *A*, d. h. bei Steigerung der Temperatur und höherem Dampfdruck.

Wenn bei Thalliumhalogeniden von Butkow[1]) nur das System *A* beobachtet wurde, so liegt der Grund wahrscheinlich darin, daß System *A* das System *B* überdeckt, was noch durch den Umstand bekräftigt wird, daß Butkow einige Banden nicht einordnen konnte. Er vermutete ein zweites System. Die Entscheidung geben die Emissionsspektren: in der Emission wurde nämlich nie Spektrum *A* beobachtet, sondern nur das System *B*; darum haben wir TlCl hergestellt und die Untersuchungen von Butkow wiederholt; wir erhielten in der Emission tatsächlich einige Banden, die in der Region des Systems *A* lagen. Das beweist, daß die Systeme *A* und *B* beim TlCl sich überdecken.

Bei allen Aufnahmen ist eine kontinuierliche Absorption zu bemerken, die mit der Zunahme der Dampfdichte nach langen Wellen hin wandert und schließlich die beiden Systeme *A* und *B* überdeckt. Diese kontinuierliche Absorption wird man höheratomigen Molekülen zuschreiben müssen, die bei der Lichtabsorption in Dissoziation geraten.

In den Messungsreihen sind alle Angaben der Wellenlängen bei Atmosphärendruck in Å angegeben, wogegen alle Wellenzahlen auf Vakuum reduziert sind.

Von jedem Präparat wurden Aufnahmen unter verschiedenen Bedingungen gemacht, um alle Teile der Spektren in günstigster Intensität und Schärfe für die Ausmessung zu erhalten.

Die Spektren.

InCl. *System A.* System *A* zeigt nach rot hin abschattierte Banden mit deutlicher Isotopenaufspaltung, wie das in Fig. 1 zu sehen ist.

Vor zehn Jahren hat Grotrian[2]) die Absorptionsspektren von Thallium- und Indiumdampf untersucht, wobei er ein Bandenspektrum beobachtete, das er einer flüchtigen Verbindung zuschrieb. Die von Grotrian gemessenen Banden haben sich nach unseren Untersuchungen als zugehörig zum Indium (1)-Chlorid-Spektrum *A* erwiesen.

[1]) l. c.
[2]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 229, 1923.

Dieses Spektrum kann als äußerst scharfe Probe auf Indium dienen, denn in dem von Grotrian benutzten Indiummetall könnten ja nur außerordentlich kleine Spuren von Chlorid vorkommen.

Wir haben Beobachtungen ähnlicher Art gemacht: wenn nämlich in Quarzgefäßen einmal Indiumchlorid untersucht worden war, und nach

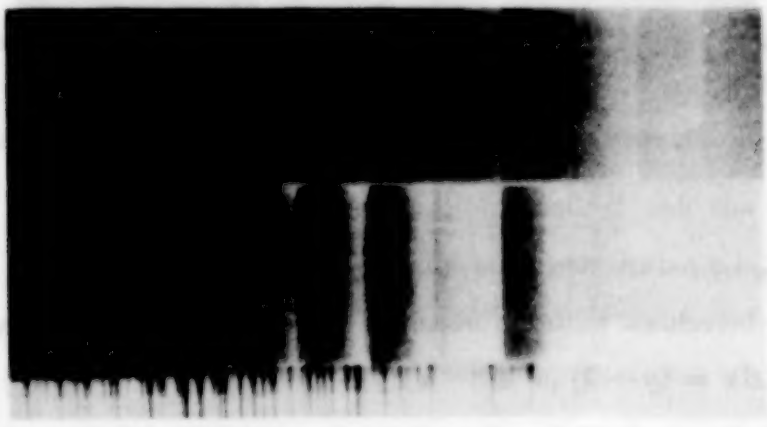

Fig. 1. InCl. System *A*.

sorgfältigster Reinigung des Gefäßes ein anderer Stoff eingeführt wurde, so erhielten wir neben dem Spektrum des neu eingeführten Stoffes stets noch deutlich sichtbar in Absorption das System *A* von Indium (1)-Chlorid.

Die gemessenen und berechneten Bandenkanten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. InCl. System *A*.

Wellenlängen Å	v'	v''	Gemessene Wellenzahlen $\nu_{\text{Vak.}}$	Berechnete Wellenzahlen $\nu_{\text{Vak.}}$	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Bemerkungen
2671,9	0	0	37 414	37 414	—	
2694,3	0	1	37 104	37 104	0	
2717,8	0	2	36 783	36 781	− 2	
2740,9	0	3	36 472	36 471	− 1	
2764,4	0	4	36 162	36 161	− 1	
2661,2	1	0	37 564	37 564	0	$InCl_{35}$
2683,5	1	1	37 254	37 254	0	
2706,8	1	2	36 933	36 933	0	
2729,7	1	3	36 622	36 623	+ 1	
2753,0	1	4	36 313	36 313	0	
2776,4	1	5	36 005	36 003	− 2	
2716,8	0	2	36 796	—	—	
2739,5	0	3	36 492	—	—	
2705,8	1	2	36 945	—	—	$InCl_{37}$
2728,3	1	3	36 641	—	—	
2751,1	1	4	36 337	—	—	

Die Termanalyse zeigte eine merkwürdige Störung des zweiten Schwingungsquants im unangeregten Zustande um 11 Wellen, so daß die gefundene Termformel in zwei zerfällt:

$$\nu\,\mathrm{cm}^{-1} = 37414 + 150\,v' - 310\,v'' \text{ für } v'' = 0{,}1,$$
$$\nu\,\mathrm{cm}^{-1} = 37414 + 150\,v' - 310\,v'' + 11 \text{ von } v'' = 2 \text{ an.}$$

Die gemessenen und berechneten Wellenzahlen geben eine ziemlich gute Übereinstimmung, wie das aus der Tabelle 1 zu sehen ist.

Daß die Doppelbanden einer Isotopenaufspaltung zuzuschreiben sind, zeigt das aus den Wellenzahldifferenzen berechnete ϱ, wo $\varrho = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$ und μ_1 und μ_2 die reduzierten Massen der Moleküle $InCl_{37}$ und $InCl_{35}$ bedeuten.

Man berechnet weiter ϱ ebenfalls aus der bekannten Formel[1]):

$$\Delta\nu = (\varrho - 1)\,(a''v'' - a'v') - (\varrho - 1)^2\,(b''v''^2 - b'v'^2).$$

Im Falle des InCl ist $a'' = 310$, $a' = 150$, $b'' = 0$, $b' = 0$. Die Berechnung nach obiger Formel ergab eine Reihe von ϱ-Werten, die mit anderen Daten in der Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

v'	v''	Doppelbanden cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	ϱ
0	2	36 796—36 783	13	1,020
0	3	36 492—36 472	20	1,021
1	2	36 945—36 933	12	1,025
1	3	36 641—36 622	19	1,024
1	4	36 337—36 313	24	1,022
			Mittel	1,022

Berechnet man ϱ aus der Formel $\varrho = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$ mit den reduzierten Massen der Moleküle $InCl_{37}$ und $InCl_{35}$, so erhält man $\varrho = 1{,}020$, was bei den nicht sehr scharfen Bandenkanten genügend genau mit der Zahl 1,022 übereinstimmt.

System B. Die meisten und stärksten Banden dieses Systems zeigen eine Abschattierung nach kurzen Wellen hin. Einige von den schwächeren haben unbestimmte oder beiderseitige Abschattierung, so daß die Meßgenauigkeit dieser Banden eine wesentlich kleinere ist. Überhaupt muß

[1]) R. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 119, 1925.

man sagen, daß die Kanten nicht sehr scharf sind. In Fig. 3 sind Absorptions und Emissionsspektren übereinander abgebildet. Man sieht, daß das

Fig. 2. In Cl. System *B*.

Emissionsspektrum wesentlich mehr Einzelheiten zeigt, jedoch ist es nicht so übersichtlich; an einigen Stellen sind auch teilweise Rotationslinienfolgen zu sehen.

Das Spektrum stellt ein Singulettsystem mit großen Schwingungsquanten des angeregten und verhältnismäßig kleinen des nichtangeregten

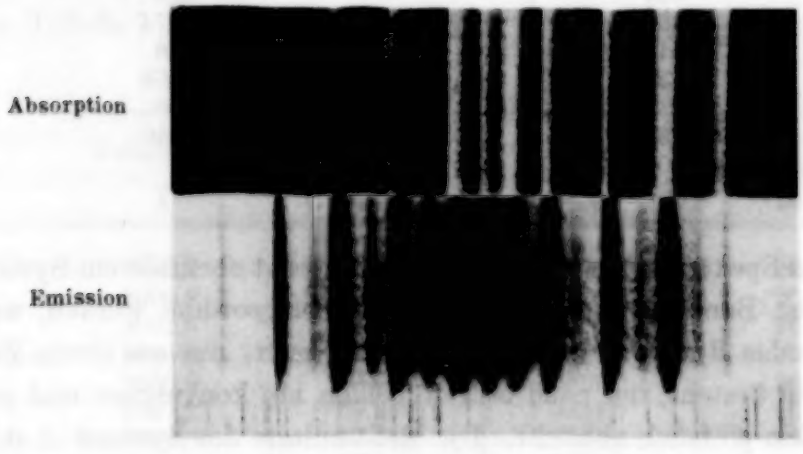

Fig. 3. In Br. System *B*.

Zustandes dar. Die gemessenen eingeordneten Banden sind in Tabelle 3 zusammengestellt, wobei die Einordnung in der Tabelle 4 zu sehen ist.

Aus der Tabelle 4 sieht man, daß das erste Schwingungsquant des angeregten Zustandes recht groß ist, nämlich 790 cm^{-1}, wogegen die

Schwingungstermdifferenzen des unteren Zustandes weniger als die Hälfte darstellen; das erste Quant kann nicht ermittelt werden.

Tabelle 3. InCl. System *B*.

Wellenlängen Å	Wellenzahlen cm^{-1}	Wellenlängen Å	Wellenzahlen cm^{-1}
3345,1	29 886	3538,2	28 254
3382,6	29 554	3557,4	28 102
3421,1	29 222	3577,7	27 942
3435,4	29 100	3599,4	27 774
3459,8	28 894	3617,7	27 633
3475,2	28 769	3640,8	27 458
3499,4	28 567	3682,1	27 150
3515,8	28 434		

Tabelle 4. InCl. System *B*.

v'' \ v'	$v' = 0$	$\Delta\nu$	$v' = 1$
$x + 1$	29 886	786	29 100
$\Delta\nu$	332		331
$x + 2$	29 554	785	28 769
$\Delta\nu$	332		335
$x + 3$	29 222	788	28 434
$\Delta\nu$	328		332
$x + 4$	28 894	792	28 102
$\Delta\nu$	327		328
$x + 5$	28 567	793	27 774
$\Delta\nu$	313		316
$x + 6$	28 254	796	27 458
$\Delta\nu$	312		308
$x + 7$	27 942	792	27 150
$\Delta\nu$	309		
$x + 8$	27 633		

InBr. Das Spektrum von Indium (1)-Bromid zeigt ebenfalls ein System *A* und *B*. Das Bandensystem *A* konnte nicht eingeordnet werden, weil es ebenso, wie das Butkow[1]) bei TlJ gefunden hatte, nur aus einem Zug diffuser Banden besteht, der nach langen Wellen hin konvergiert und zur kurzen Welle hin plötzlich abbricht. Die Meßresultate des Systems *A* sind in der Tabelle 5 gegeben.

Diffuse Bandenfolge solch einer Art kommt in dem Falle vor, wo die obere Potentialkurve eine Abstoßungskurve ist. Geht sie fast horizontal, so entsprechen die Wellenzahldifferenzen zwischen benachbarten Banden den Schwingungstermdifferenzen des unteren Zustandes, wie das aus den

[1]) l. c.

Überlegungen von Sommermeyer[1]), Winans[2]) und Kuhn[3]) folgt. Im Falle eines sehr steilen Verlaufes der oberen Kurve werden die Wellenzahldifferenzen der Banden viel größere Werte ergeben, als es den unteren Grundtermdifferenzen entspricht. Diesen Fall haben wir beim InBr.

Tabelle 5. InBr. System *A*.

Wellenlängen Å	Wellenzahlen $\nu_{\text{Vak.}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$
2852	35 068	
		546
2897	34 522	
		371
2828	34 151	
		326
2956	33 825	
		303
2983	33 522	
		283
3008	33 239	
		265
3033	32 974	
		258
3057	32 716	

System B. Das System *B* von InBr zeigt einen Aufbau, der dem von InCl ähnlich ist, nur ist hier das Emissionsspektrum weit klarer und übersichtlicher als das Absorptionsspektrum. Beide Spektren sind in Fig. 3 abgebildet. Die Banden sind nach kurzen Wellen hin abschattiert und haben wenig scharfe Kanten. Der Elektronensprung kann auch hier nicht ermittelt werden. Die gemessenen Banden sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Banden wurden in ein Kantenschema eingeordnet, wie das in der Tabelle 7 zu sehen ist.

Tabelle 6. InBr. System *B*.

Wellenlängen Å	Wellenzahlen $\nu_{\text{Vak.}}$ cm^{-1}	Wellenlängen Å	Wellenzahlen $\nu_{\text{Vak.}}$ cm^{-1}
3593,7	27 818	3770,5	26 514
3606,8	27 717	3789,2	26 383
3622,5	27 597	3800,6	26 304
3634,4	27 507	3820,0	26 170
3650,9	27 382	3832,2	26 088
3667,1	27 261	3851,7	25 955
3680,5	27 162	3863,2	25 877
3696,9	27 041	3883,5	25 742
3710,3	26 944	3895,3	25 665
3726,9	26 826	3915,0	25 535
3740,9	26 724	3947,8	25 323
3758,3	26 600	3981,7	25 107

[1]) K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **56**, 548, 1929.
[2]) I. G. Winans, Phil. Mag. **7**, 555, 1929.
[3]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930.

Tabelle 7. In Br. System *B*.

v'' \ v'	0	$\Delta\nu$	1	$\Delta\nu$	2
$x+1$	27 261	557	27 818	—	—
$\Delta\nu$	221		221	—	—
$x+2$	27 041	556	27 597	—	—
$\Delta\nu$	215		215	—	—
$x+3$	26 826	556	27 382	—	—
$\Delta\nu$	226		220	—	—
$x+4$	26 600	562	27 162	555	27 717
$\Delta\nu$	217		218		210
$x+5$	26 383	561	26 944	563	27 507
$\Delta\nu$	213		220	—	—
$x+6$	26 170	554	26 724	—	—
$\Delta\nu$	215		210	—	—
$x+7$	25 955	559	26 514	—	—
$\Delta\nu$	213		210	—	—
$x+8$	25 742	562	26 304	—	—
$\Delta\nu$	207		216	—	—
$x+9$	25 535	553	26 088	—	—
$\Delta\nu$	212		211	—	—
$x+10$	25 323	554	25 877	—	—
$\Delta\nu$	216		212	—	—
$x+11$	25 107	558	25 665	—	—

GaCl. Für die Spektraluntersuchungen wurde Gallium (2)-Chlorid verwendet. Da diese Verbindung einen recht niedrigen Schmelzpunkt hat wurde, um nicht zu große Dampfdichte zu erhalten, das Seitenrohr auf niedrigerer Temperatur gehalten als das Absorptionsrohr. Man erhielt wieder die beiden Bandensysteme *A* und *B*.

System A. Das System *A* besteht teilweise aus gut ausgebildeten, nach rot hin abschattierten Banden, die ziemlich scharfe Kanten aufweisen. Diese Banden sind durch die Isotopenaufspaltung als Doppelbanden zu sehen; sie entstehen in Absorption durch Übergänge von verschiedenen Schwingungsniveaus des Grundzustandes zu dem oberen nichtschwingenden Zustand.

Zwischen den scharfen Banden sieht man solche, die breit und beiderseitig abschattiert sind; diese sind als Übergänge zu dem einquantigen schwingenden, erregten Zustand zu erklären. An die letzte kürzestwellige Bande grenzt ein Kontinuum; da diese Bande den Endübergang zu dem einquantigen erregten Zustand darstellt, so bedeutet das, daß bei diesem Schwingungszustand die Möglichkeit einer Dissoziation vorliegt, darum ist es auch verständlich, daß Banden, die durch einen Übergang von dem Grundzustand zu diesem Term entstehen, nicht genau quantenmäßig definiert sind, es resultieren breite diffuse Banden.

Falls die angeregte Molekel schon beim einquantigen Schwingungszustand im Dissoziationsgebit liegt, ist hiermit die Möglichkeit gegeben, die Dissoziationsenergie zu berechnen.

Es konnte folgende Kantenformel aufgestellt werden:

$$\nu\,\mathrm{cm}^{-1} = 40137 + 113\,v' - (363\,v'' - v''^2),$$

welche die Bandenfolge der Molekel $Ga_{69}Cl_{35}$ darstellt. In der Tabelle 8 sind die gemessenen und berechneten Banden zusammengestellt.

Tabelle 8. GaCl. System *A*.

Gemessene Wellenlängen Å	v'	v''	Gemessene Wellenzahlen $\nu_{\mathrm{Vak.}}$ cm^{-1}	Berechnete Wellenzahlen $\nu_{\mathrm{Vak.}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$	Bemerkungen
2490,6	0	0	40 137	40 137	0	$Ga_{69}Cl_{35}$
2513,3	0	1	39 775	39 775	0	
2536,4	0	2	39 414	39 415	+ 1	
2559,7	0	3	39 055	39 057	+ 2	
2583,1	0	4	38 700	38 701	+ 1	
2606,7	0	5	38 350	38 347	− 3	
2630,8	0	6	37 999	37 995	− 4	
2655,6	0	7	37 644	37 645	+ 1	
2535,2	0	2	39 432	—	—	$Ga_{71}Cl_{37}$
2558,1	0	3	39 079	—	—	
2581,1	0	4	38 731	—	—	
2574	1	4	38 830	38 814	− 16	Breite verschwommene Banden
2599	1	5	38 464	38 460	− 4	
2623	1	6	38 110	38 108	− 2	
2648	1	7	37 757	37 758	+ 1	

Die Daten der Tabelle zeigen, daß die gemessenen und berechneten Bandenkanten entsprechend ihrer Schärfe ziemlich gute Übereinstimmung geben. Da Gallium und Chlor je zwei Isotope haben, so sollte man an jeder Bande vier Kanten beobachten, was vielleicht bei größerer Dispersion auch gelingen würde. Unsere Aufnahmen lassen nur zwei Kanten unterscheiden. Die stärksten werden der Molekel $Ga_{69}Cl_{35}$ zuzuschreiben sein; diese Banden haben wegen der kleinsten Masse die größte Wellenlänge. Die kleinste Wellenlänge würden diejenigen Banden haben, die von der Molekel $Ga_{71}Cl_{37}$ herstammen.

Die zwei anderen Kombinationen müssen dazwischen liegen.

Die Entscheidung läßt sich durch Berechnung von ϱ treffen, wofür schon die früher angeführte Formel gilt. In der Tabelle 9 sind die aus den Isotopenaufspaltungen berechneten Werte von ϱ angeführt.

Tabelle 9.

v'	v''	Doppelbanden cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	ϱ
0	2	39 432—39 414	18	1,025
0	3	39 079 – 39 055	24	1,022
0	4	38 730—38 700	30	1,021
			Mittel	1,023

Berechnet man ϱ nach der Formel $\varrho = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$, wo $\mu_1 = 24{,}33$ für $Ga_{71}Cl_{35}$ und $\mu_2 = 23{,}22$ für $Ga_{69}Cl_{35}$ bedeuten, so bekommt man $\varrho = 1{,}023$, also die obere Zahl.

Die Dissoziationsenergie würde man so erhalten können, daß man die kürzestwellige Bande, an die sich ein Kontinuum anschließt, für die Berechnung heranzieht; dieser Bande entspricht ein Übergang v', v'' (1,0) mit der Wellenzahl $\nu = 40250\ cm^{-1}$, was einer Energie von 114,5 kcal/Mol gleichkommt.

Wahrscheinlich wird auch hier, wie das beim TlCl der Fall ist, eine Dissoziation in neutrale Gallium- und angeregte Cl-Atome erfolgen, so daß man, um die Dissoziation in neutrale Atome bestimmen zu können, noch 2,5 kcal in Abzug bringen muß, die der Anregung des Cl-Atoms gleichkommt. Hieraus würde sich die Wärmetönung für GaCl zu etwa 112 kcal/Mol bestimmen. Experimentell ist ja von Galliumchloriden die Wärmetönung nur von Gallium (3)-Chlorid von Klemm und Jakobi[1]) zu 125 ± 1 kcal/Mol bestimmt worden.

System B. Das System *B* von GaCl zeigt sechs Bandengruppen mit einer Abschattierung wie gewöhnlich nach kurzen Wellen hin. Da man auch nicht die Temperaturen und Dampfdichten variierte, konnte man in keinem Falle ein gut ausgebildetes Spektrum erzielen, so daß die Messungen keine weiteren Schlüsse oder Einordnungen zu geben imstande sind. Die Messungsresultate nach Bandengruppen zusammengefaßt sind in der Tabelle 10 wiedergegeben.

GaBr. Als Versuchsstoff diente Gallium (3)-Bromid; das Absorptionsrohr wurde auf einer bestimmten Temperatur gehalten, während die Temperatur des Seitenrohres ständig erhöht wurde. In regelmäßigen Temperaturabständen wurden die Aufnahmen gemacht. Es wurde festgestellt, daß bei Temperaturen unter etwa 500° C des Hauptrohres keine Bandenspektren erzielt werden konnten: man beobachtete nur eine kontinuierliche

[1]) W. Klemm u. H. Jakobi, ZS. f. anorg. Chem. **207**, 177, 1932.

Absorption; nur über diese Temperatur erhielt man allmählich das übliche Bild, nämlich die beiden Systeme *A* und *B*.

Es mußte also eine genügend hohe Temperatur angewandt werden, um bei der Dissoziation des Gallium (3)-Bromids das Gallium (1)-Bromid zu erhalten.

Tabelle 10. GaCl. System *B*.

Wellenlängen Å	Wellenzahlen $\nu_{Vak.}$ cm^{-1}	Gruppen-differenzen cm^{-1}	Bemerkungen
3222	31 029	—	sehr schwach
3258	30 684	—	schwach
3293	30 361	—	—
3295	30 335	—	—
3298	30 309	—	—
3301	30 285	—	—
3303	30 262		Gruppenkopf
3335	29 977		Wahrscheinlich
3337	29 957	392	$\Delta\nu = 0$
3344	29 896		Gruppe
3347	29 870		Gruppenkopf
3376	29 615	—	—
3384	29 541	—	—
3387	29 511	—	—
3427	29 175	—	schwach
3430	29 145	—	
3471	28 802	—	sehr schwach

System A. Das System *A* des GaBr ist ebenso wie beim InBr eine Folge diffuser Banden, die zu langen Wellen hin konvergieren und nach kurzen Wellen hin einen plötzlichen Abbruch erleiden. Die Wellenlängen der Bandenmitten mit den Differenzen zwischen benachbarten Banden sind in der Tabelle 11 gegeben.

Tabelle 11. GaBr. System *A*.

Wellenlängen Å	Wellenzahlen $\nu_{Vak.}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$
2667	37 485	
		712
2718	36 773	
		496
2756	36 277	
		444
2790	35 833	
		375
2819	35 458	
		365
2849	35 093	
		309
2874	34 784	

Die großen Differenzen weisen darauf hin, daß die obere Abstoßungskurve einen recht steilen Gang hat. Für den Elektronensprung charakteristische Wellenzahl ist hier $\nu = 37485\ \mathrm{cm}^{-1}$.

System B. Das System *B* des GaBr zeigt zwei Bandengruppen. Die Banden sind wie üblich nach kurzen Wellen hin abschattiert; um einige von ihnen sind Bruchstücke von Rotationslinienfolgen zu sehen. Wegen der hohen Beobachtungstemperatur fehlen auch hier die unteren Schwingungsterme des Grundzustandes. Die Messungsresultate gibt die Tabelle 12 wieder.

Tabelle 12. GaBr. System *B*.

Wellenlänge Å	Wellenzahlen $\nu_{\mathrm{Vak.}}$ cm^{-1}	Wellenlänge Å	Wellenzahlen $\nu_{\mathrm{Vak.}}$ cm^{-1}
3440,2	29 059	3535,1	28 279
3470,7	28 804	3548,6	28 171
3483,4	28 699	3567,7	28 021
3502,6	28 541	3581,5	27 913
3515,3	28 438	3614,3	27 659

Die Bandenkanten konnten in ein Schema eingeordnet werden, wie das die Tabelle 13 zeigt.

Tabelle 13. GaBr. System *B*.

v' / v''	0	$\Delta\nu$	1
$x+1$	29 059	360	28 699
$\Delta\nu$	255		261
$x+2$	28 804	366	28 438
$\Delta\nu$	263		267
$x+3$	28 541	370	28 171
$\Delta\nu$	262		258
$x+4$	28 279	366	27 913
$\Delta\nu$	258		254
$x+5$	28 021	362	27 659

GaJ. Als Versuchsstoff wurden Gallium (3)-Jodid genommen und aus einer Ampulle in die Quarzapparatur eingeführt. Die Ergebnisse waren leider sehr gering, denn bei der Untersuchung in Absorption ging die Lichtzersetzung der Verbindung so schnell vor sich, daß sich nach ganz kurzer Zeit das Rohr mit braunen Dämpfen (Joddämpfen) füllte, die das gesamte ultraviolette Spektrum und auch den kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums total absorbierten.

Nach Ausschluß der Lichtwirkung und Erkalten des Rohres verschwanden die braunen Dämpfe wieder. Hierauf wurde das Jodid auf seine Emission untersucht: dabei erhielt man das System *B*, jedoch in einem sehr ungünstigen Spektralgebiet, nämlich um 3900 Å; für dies Gebiet hatten unsere Quarzspektralapparate eine zu geringe Dispersion, andererseits zeigten Glasprismenapparate wieder eine zu große Prismenabsorption; aus diesem Grunde werden wir vorläufig noch keine Daten anführen.

Schlußfolgerungen.

Um die Möglichkeit zu haben, einige Schlüsse aus dem jetzt bekannten Untersuchungsmaterial über die Spektren der Halogenide von den Elementen der dritten Gruppe zu erhalten, haben wir die entsprechenden Daten in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14[1]).

Verbindung	System *A*			System *B*	
	Erstes Schwingungsquant		Elektronensprung	Erstes Schwingungsquant	
	Grundzustand cm^{-1}	Angeregter Zustand cm^{-1}	cm^{-1}	Grundzustand cm^{-1}	Angeregter Zustand cm^{-1}
Tl Cl	283	272	31 036	—	—
In Cl	310	150	37 414	[332]	790
Ga Cl	362	113	40 137	[360]	[392]
Tl Br	192	98	29 150	—	—
In Br	—	Dissoziation	35 068	[215]	558
Ga Br	—	Dissoziation	37 485	[260]	365
Tl I	150	[30] Dissoziation	26 250	—	—

Die Monohalogenide von Tl, In und Ga haben eine gerade Elektronenzahl, infolgedessen kann man nach der Theorie der Bandenspektren zweiatomiger Moleküle Singulett- und Triplettsysteme erwarten. Man beobachtet auch tatsächlich zwei Singulettsysteme. Wenn man die *A*-Systeme in dem nicht erregten Zustande vergleicht, so erkennt man in der Richtung von Tl nach Ga zu, daß die Schwingungsquanten allmählich größer werden, so daß man bei den Chloriden für AlCl z. B. einen Wert um etwa 460 cm^{-1} erwarten könnte.

Für den angeregten Zustand ist der Sachverhalt umgekehrt, denn nach Gallium zu werden die Schwingungsquanten kleiner; das Molekül

[1]) Die eingeklammerten Werte sind durch Extrapolation oder Schätzung erhalten worden.

wird unstabiler. Zwischen den Chloriden zeigt schon Gallium eine Dissoziation bei dem ersten Quant, folglich würde für AlCl schon im schwingungslosen Zustande Dissoziation eintreten; die obere Potentialkurve sollte daher vermutlich eine reine Abstoßungskurve sein. Bei den übrigen schwereren Halogeniden des Aluminiums wäre dasselbe zu erwarten.

Bei den *B*-Systemen ist der Gang der Schwingungsquanten von derselben Art wie bei den *A*-Systemen, aber im angeregten Zustande ist das erste Quant noch beim Gallium recht groß, so daß man für AlCl und AlBr noch gut definierte Bandenspektra *B*-Systeme erwarten kann.

Für AlCl ist es auch der Fall, denn Jevons[1]) hat in der Emission ein solches beobachtet. Um die Eigenschaften der Elemente der dritten Gruppe noch eingehender erforschen zu können, ist mit der Untersuchung der Fluoride begonnen worden.

Riga, Photochemisches Laboratorium d. Universität.

[1]) l. c.

Über die Berechnung der Austrittsarbeit aus einfachen Materialkonstanten.

Von **Franz Rother** und **Hans Bomke** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1933.)

Auf Grund von Überlegungen im Zusammenhang mit der Sommerfeld-Fermischen Theorie der Metallelektronen wird eine Formel gegeben, die eine gute, quantitative Darstellung aller bisher gemessenen Austrittsarbeiten gibt. Auf Grund dieser Darstellung können für eine Reihe noch nicht gemessener Austrittsarbeiten die diesbezüglichen Werte angegeben werden. Die Anwendbarkeit der neuen Überlegungen auf Nichtleiter wird diskutiert.

Die bisher aufgestellten Formeln zur Berechnung der Austrittsarbeit von Metallelektronen haben eine allgemein befriedigende Anwendbarkeit nicht ergeben. Diese Formeln galten entweder nur für eine begrenzte Zahl von chemisch nahe verwandten Elementen oder sie gaben bei einem größeren Geltungsbereich nur größenordnungsmäßig richtige Werte.

Eine solche Formel zur Berechnung der Austrittsarbeit an Metallen wurde erstmalig von W. Schottky[1]) gegeben, wobei der Autor selbst auf den nur größenordnungsmäßigen Geltungsbereich hinwies. Dies wurde durch Messungen an einer Reihe von Metallen von H. Koesters[2]) und von G. Siljeholm[3]) erwiesen, indem sich zeigte, daß die aus der Schottkyschen Formel errechneten Werte gegenüber den experimentellen Befunden um ein Mehrfaches zu hoch waren.

So ergibt die Schottkysche Formel

$$\varphi = 300 \cdot 4 \cdot \frac{\varepsilon}{d},$$

in der d den röntgenographisch bestimmten Abstand zweier benachbarter Metallatome und ε die Ladung des Elektrons bedeutet, z. B. für den Fall des Natriums ($d = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm) einen Wert der Austrittsarbeit φ von 15,5 Volt gegenüber einem experimentell gefundenen von etwa 1,8 Volt.

---

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 73, 1923.
[2]) H. Koesters, ebenda **66**, 825, 1930.
[3]) G. Siljeholm, Ann. d. Phys. (5) **10**, 178, 1931.

In einer anderen, von H. J. Spanner[1]) rein empirisch für den Austritt von Glühelektronen aufgestellten Formel, die nur für die Oxyde der Erdalkalien Geltung hat,

$$\varphi = \frac{7}{4} \cdot \frac{N^{3/2}}{Z^{1/2}} + 1$$

bedeutet N die Zahl der Valenzelektronen des betreffenden Erdalkalimetalls und Z die Kernladungszahl dieses Metallatoms. Eine Anwendung über ihren ursprünglichen Geltungsbereich hinaus hat diese Formel nie gefunden.

J. J. Weigle[2]) hat ferner für das kubisch flächenzentrierte Calcium die Schottkysche Formel durch Berücksichtigung der röntgenographisch-kristallographischen Struktur und Einbeziehung der elektrischen Felder aller benachbarten Atome in die Rechnung so verfeinert, daß dieses Rechnungsergebnis mit den experimentellen Daten vorzüglich übereinstimmte. Dieses Verfahren, das bisher nur für das Calcium durchgeführt wurde, würde für jedes einzelne Metall eine besondere Durchrechnung erfordern, ohne daß damit eine über die Schottkysche hinausgehende allgemeine Beziehung gefunden würde.

In Abänderung der Schottkyschen Formel glaubte G. Michel[3]) eine Proportionalität zwischen der Austrittsarbeit φ und dem Quadrat des reziproken Gitterabstandes d feststellen zu können. A. Smekal[4]) hat jedoch gezeigt, daß die Austrittsarbeit der von G. Michel untersuchten Oxyde der Erdalkalien mit derselben Annäherung auch durch die ursprüngliche Schottkysche Formel dargestellt wird.

Neuerdings hat E. N. Gapon[5]) die Konstante der Schottkyschen Formel verbessert, so daß eine größere Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden erzielt wird. Die diesbezüglichen Diskrepanzen sind jedoch immer noch erheblich.

Während die bisher aufgeführten Formeln entweder rein empirisch gewonnen waren oder aus einfachen klassischen Überlegungen abgeleitet wurden, haben Ig. Tamm und D. Blochinzev[6]) auf Grund quantenmechanischer Betrachtungen eine allgemein gültige Theorie für die Berechnung der Austrittsarbeit aufzustellen versucht. Unter ausschließlicher

---

[1]) H. J. Spanner, Ann. d. Phys. (4) **75**, 609, 1924.
[2]) J. J. Weigle, ZS. f. Phys. **40**, 599, 1926.
[3]) G. Michel, ZS. f. Phys. **46**, 403, 1927; **46**, 453, 1928.
[4]) A. Smekal, ebenda **46**, 451, 1928.
[5]) E. N. Gapon, ZS. f. Phys. **44**, 535, 1927.
[6]) Ig. Tamm u. D. Blochinzev, ebenda **77**, 774, 1932.

Berücksichtigung der Thomsonschen Bildkraft finden sie für die Austrittsarbeit den Ausdruck:

$$\varphi = 4\left(\frac{z}{v}\right)^{1/3},$$

in dem z die Zahl der freien Elektronen pro Metallatom und $v = M/D$ das Atomvolumen ist.

Eine abweichende Formel:

$$\varphi = 15{,}6\left(\frac{z}{v}\right)^{2/3}$$

erhalten dieselben Autoren durch Auswertung quantenmechanischer Ansätze von Thomas-Fermi nach einem von V. Fock gegebenen Näherungsverfahren.

Der erste, unter alleiniger Berücksichtigung der Bildkräfte gewonnene Ausdruck ist bis auf die abweichende Konstante identisch mit der ursprünglichen Schottkyschen Formel wegen der Proportionalität zwischen dem Abstande d zweier benachbarter Metallatome und der dritten Wurzel aus dem Atomvolumen v.

Über eine kritische Zusammenstellung, die sich mit einem Teil der bisher bekannten Formeln zur Berechnung der Austrittsarbeit befaßt, berichteten neuerdings W. Distler und G. Moench[1]). Ein eindeutiges Übergewicht einer der von ihnen diskutierten Formeln war dabei nicht feststellbar.

Anläßlich einer Untersuchung über den Elektronenaustritt aus kalten Metallen unter Wirkung hoher elektrischer Felder wurden von uns von verschiedenen Autoren erhaltene, experimentelle Daten für die Austrittsarbeit diskutiert. Dabei ergaben sich neue Gesichtspunkte für die Berechnung der Austrittsarbeit.

Nach der Theorie von A. Sommerfeld[2]) über das Verhalten eines entarteten Elektronengases folgt, daß die Elektronen im Innern eines Metalls sich im Zustande einer Fermischen Entartung befinden. Dementsprechend muß die beobachtete Austrittsarbeit φ solcher Metallelektronen als Differenz zweier Größen W_a und W_i dargestellt werden:

$$\varphi = W_a - W_i. \tag{1}$$

Dabei bedeutet nach Sommerfeld W_a die „äußere" Austrittsarbeit, die das Elektron leisten muß, um aus dem Metall in das Vakuum zu gelangen. Andererseits aber steht das entartete Elektronengas im Innern des Metalls

[1]) W. Distler u. G. Moench, ZS. f. Phys. **84**, 271, 1933.
[2]) A. Sommerfeld, ebenda **47**, 1 u. 43, 1928.

unter einem von der Temperatur fast unabhängigen, sehr hohen Druck, dem sogenannten Nullpunktsdruck, der von der Größenordnung 10^5 Atm. ist.

Unter der Wirkung dieses Nullpunktsdruckes würden sich die Elektronen ohne weiteres aus dem Metall entfernen können, wenn nicht durch die Bildkraft und andere an der Metalloberfläche wirksame Potentialschwellen dies verhindert würde. Diese so bedingten elektrischen Wandkräfte, die sich in der äußeren Austrittsarbeit W_a ausdrücken, wirken aber dem Nullpunktsdruck entgegen. Die Arbeit, die der Nullpunktsdruck so an einem austretenden Elektron leistet, wird von Sommerfeld als „innere" Austrittsarbeit W_i bezeichnet. Sie errechnet sich nach Sommerfeld-Fermi zu

$$W_i = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{4\pi \cdot G}\right)^{2/3}. \tag{2}$$

Darin bedeutet m die Elektronenmasse, G das Quantengewicht des Elektrons, welches wegen des Elektronenspins gleich 2 ist, n die Zahl der im Metall pro Mol enthaltenen Elektronen. n ist in guter Annäherung gegeben durch die Gleichung

$$n = \frac{D}{M} \cdot A, \tag{3}$$

in der D die Dichte des Metalls, M dessen Atomgewicht und A die Avogadrosche Zahl ($6{,}06 \cdot 10^{23}$) ist.

Berechnet man aus den beiden Gleichungen (2) und (3) die innere Austrittsarbeit W_i für verschiedene Metalle und trägt diese Werte nach

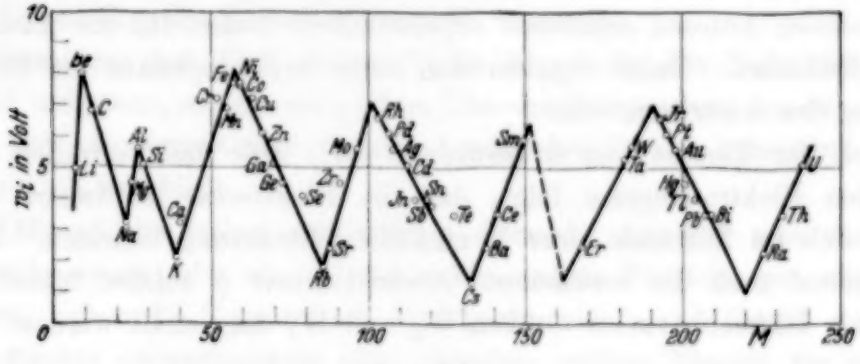

Fig. 1.

ihrer Abhängigkeit vom Atomgewicht M auf, so ergibt sich eine Darstellung nach Fig. 1, aus der ein periodischer Gang von W_i mit steigendem Atomgewicht ersichtlich ist.

Diese Darstellungsweise in Fig. 1 kommt naturgemäß nur für Metalle in Betracht, da die Gleichung (2) zur Berechnung der inneren Austritts-

arbeit W_i nur für den Fall gilt, daß das Elektronengas im Fermi-Sommerfeldschen Sinne entartet ist. Betrachtet man das Entartungskriterium nach Sommerfeld (l. c.):

$$\frac{n \cdot h^3}{G} (2\pi \cdot m \cdot k\,T)^{-3/2} > 1 \qquad \text{(entartet)},$$

$$\frac{n \cdot h^3}{G} (2\pi \cdot m \cdot k\,T)^{-3/2} < 1 \qquad \text{(nicht entartet)},$$

so ergibt sich, daß für die Berechnung des Nullpunktsdruckes und damit der inneren Austrittsarbeit W_i für Isolatoren und Halbleiter die klassischen Gasgesetze angewendet werden müssen. Bei Durchrechnung zeigt sich für diese Fälle, daß die innere Austrittsarbeit praktisch stets Null, also zu vernachlässigen ist.

Es ist bekannt, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen der Stellung eines Metalls im periodischen System und seiner normalen Austrittsarbeit φ besteht. Klar erkennbare Gesetzmäßigkeiten konnten jedoch bisher daraus noch nicht ersehen werden. Die Darstellung der inneren Austrittsarbeit als Funktion des Atomgewichtes für die verschiedenen Metalle war nun im Zusammenhang mit dem Gesagten die Veranlassung, in analoger Weise auch die durch Messung bekannten Werte der normalen Austrittsarbeit φ in Abhängigkeit vom Atomgewicht darzustellen. Fig. 2 zeigt diese Darstellung; benutzt wurden für die φ-Werte die Angaben von B. Gudden[1]).

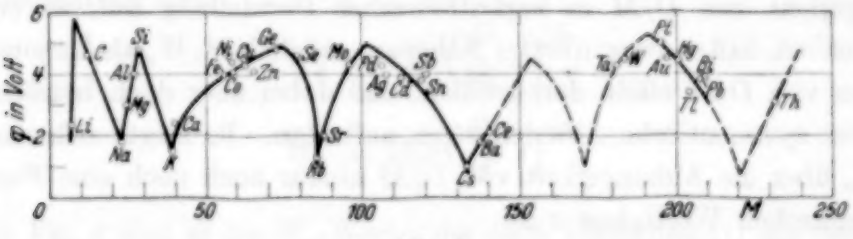

Fig. 2.

Ein Vergleich der beiden Kurvenzüge in Fig. 1 und 2 ergibt eine weitgehende Ähnlichkeit. Errechnet man mit Hilfe von Gleichung (1) aus den errechneten W_i-Werten und den durch Messung bekannten φ-Werten die Werte für die äußere Austrittsarbeit W_a und trägt diese letzteren analog Fig. 1 und 2 auf, so zeigt der Kurvenzug in Fig. 3 die weitgehende Ähnlichkeit mit der W_i-Kurve in Fig. 1 noch deutlicher.

Diese Übereinstimmung im Verlauf der Kurven von Fig. 1 und 3 ist deshalb bemerkenswert, weil die Größe der inneren Austrittsarbeit W_i

[1]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. S. 40. Berlin, Julius Springer, 1928.

ihrer Natur nach gegen die äußere Austrittsarbeit W_a wirkt und somit zunächst ein entgegengesetzter Gang der Kurven von W_i und W_a zu erwarten gewesen wäre.

Der gefundene, im wesentlichen übereinstimmende Gang in den Kurvenzügen für W_a und W_i deutet auf eine ähnliche Abhängigkeit der Größe W_a

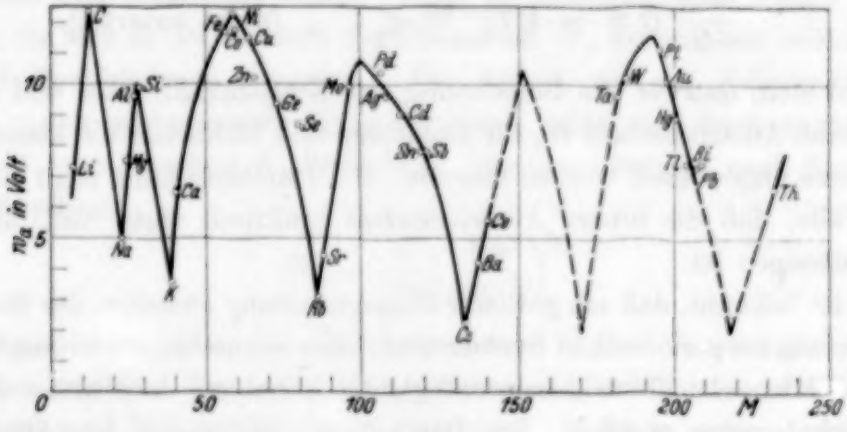

Fig. 3.

von dem Quotienten D/M, wie sie für W_i entsprechend der Gleichung (2) besteht. Diese vermutete Beziehung war durch ein empirisches Verfahren zu ermitteln.

Trägt man zu diesem Zwecke die verschiedenen W_a-Werte in ihrer Abhängigkeit von D/M in logarithmischer Darstellung auf, so erkennt man deutlich, daß es zwar in erster Näherung möglich ist, W_a als Exponentialfunktion von D/M allein darzustellen, daß dabei aber doch beträchtliche und zwar systematische Abweichungen auftreten. Es zeigte sich nämlich, daß W_a über die Abhängigkeit von D/M hinaus auch noch eine Funktion der chemischen Wertigkeit z ist.

Eine diesbezügliche logarithmische Darstellung ergibt nachstehende, ausgezeichnete Proportionalität:

$$Wa \sim \left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3}. \tag{4}$$

Dieselbe Proportionalität wurde zwar bereits von Tamm und Blochinzev in ihrer ersten Gleichung (s. oben) angegeben. Wegen der oben begründeten Zusammenhänge dieses Ausdrucks mit der Schottkyschen Formel wäre aber auch eine formale Identität zwischen dieser und Gleichung (4) vorhanden. Diese Beziehungen waren aber durch die experimentellen Befunde nicht bestätigt worden. Die Beziehung Gleichung (4) gibt nunmehr für diese Diskrepanzen die Erklärung. Die Voraussetzungen,

unter denen die genannten Beziehungen aufgestellt worden waren, treffen nämlich nicht für die normale Austrittsarbeit φ, sondern vielmehr in exakter Form nur für den durch die äußere Austrittsarbeit W_a dargestellten Teilbetrag der normalen Austrittsarbeit φ zu. Es erscheint damit der Beweis erbracht, daß für den Betrag der äußeren Austrittsarbeit W_a lediglich die Bildkräfte maßgebend sind.

Es zeigte sich ferner, daß bei den Metallen mit variabler chemischer Wertigkeit die W_a-Formel [Gleichung (4)] stets deren höchste Wertigkeit z verlangt. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß so für Silber, das normalerweise einwertig auftritt, die Wertigkeit 2 zur Erfüllung der W_a-Formel einzusetzen ist. Somit bleibt die Analogie des Silbers zum Kupfer gewahrt, die auch sonst durch die gleiche Stellung der beiden Metalle im periodischen System und durch die Ähnlichkeit physikalischer und chemischer Eigenschaften zum Ausdruck kommt.

Trägt man nun in einem normalen Diagramm die W_a-Werte in ihrer Abhängigkeit von $z \cdot D/M$ ein, wie es in Fig. 4 geschehen ist, so ist ersichtlich, daß sich die Metalle des periodischen Systems in zwei Gruppen einordnen. Die durch den Ausdruck Gleichung (4) gegebene allgemeine Darstellung aller W_a-Werte geht dadurch in zwei Gleichungen über, die sich durch die Multiplikationskonstante unterscheiden. Offenbar kommt den beiden Kurvenzügen, deren Gleichungen a und b nachstehend gegeben sind, eine reale Bedeutung zu:

$$W_a = 12{,}6\left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3}, \tag{5a}$$

$$W_a = 16{,}3\left(\frac{D}{M} \cdot z\right)^{1/3}. \tag{5b}$$

In Fig. 4 sind so die W_a-Werte, die nach Gleichung (1) aus den durch Messungen bisher bekannt gewordenen Werten der normalen Austrittsarbeit berechnet sind, dargestellt. Die in den Kurven eingezeichneten Pfeile stellen auf Grund der bei B. Gudden (l. c.) gegebenen bekannten Werte von φ die den verschiedenen Messungen anhaftenden Fehlergrenzen dar. Es liegt in der Natur der Sache, daß der Genauigkeit dieser experimentell ermittelten Werte je nach den experimentellen Arbeitsbedingungen und den Vakuumeigenschaften des betreffenden Metalls ein verschiedenes Gewicht beizulegen ist. Es ist interessant festzustellen, daß ältere Messungen im Durchschnitt gerade die größten Abweichungen geben, ebenso wie solche, bei denen im Vakuum schwierig zu behandelnde Stoffe, wie z. B. graphitische Kohle, untersucht wurden.

Im Gegensatz zu solchen Werten fügen sich neuere, durch sorgfältige Arbeit hinsichtlich der Vakuumtechnik gewonnene Meßwerte vorzüglich der Darstellung, wie beispielsweise der letzthin bekanntgewordene Wert für Rhenium. Es sei bemerkt, daß dieser Wert erst nach Fertigstellung der Kurve uns bekannt wurde[1]).

Es ist bisher noch nicht gelungen, eine Erklärung für die nach zwei Kurvenzügen sich ergebende Einordnung der Metalle zu geben. Es erscheint aber auffallend, daß in der oberen Kurve nach Gleichung (5b) vorwiegend Edelmetalle oder solche mit Edelmetallcharakter auftreten, in der Kurve nach Gleichung (5a) dagegen ausschließlich die radioaktiven Metalle.

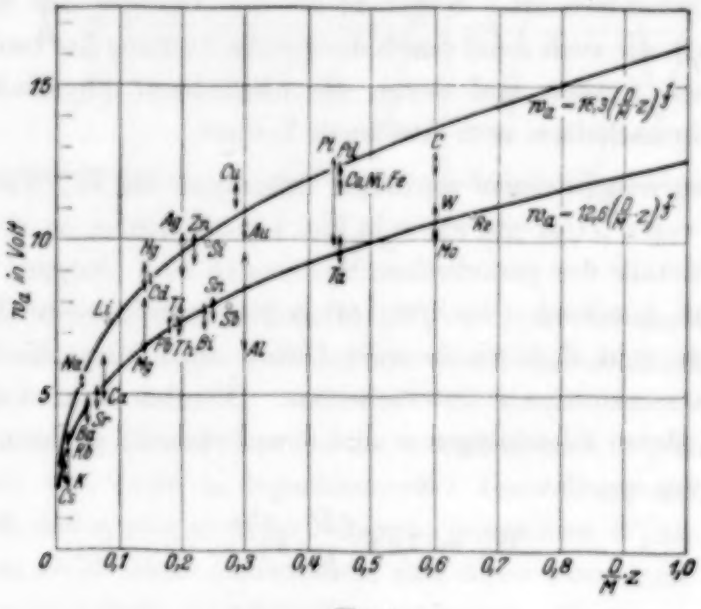

Fig. 4.

Dies gilt nicht nur für die in der Kurve eingetragenen gemessenen Metalle, sondern auch für die in der Tabelle 1 aufgeführten, berechneten. Es ist bemerkenswert, daß die beiden nicht radioaktiven Alkalien Natrium und Lithium dementsprechend in der oberen Kurve (5b) stehen.

Mittels der Gleichungen (5a) und (5b) für W_a ist es nunmehr möglich, nach der durch Gleichung (1) gegebenen Beziehung auch die nachstehenden exakten Gleichungen für die normale Austrittsarbeit φ zu geben:

$$\varphi = 12{,}6\left(\frac{D}{M}\cdot z\right)^{1/3} - 27\left(\frac{D}{M}\right)^{2/3}, \qquad (6a)$$

$$\varphi = 16{,}3\left(\frac{D}{M}\cdot z\right)^{1/3} - 27\left(\frac{D}{M}\right)^{2/3}. \qquad (6b)$$

[1]) A. Engelmann, Ann. d. Phys. **17**, 185, 1933.

Es lassen sich nunmehr für jedes noch nicht gemessene Metall Voraussagen bezüglich der normalen Austrittsarbeit machen. Zu diesem Zwecke ist in Fig. 5 noch eine Darstellung der Werte von W_i in ihrer Abhängigkeit

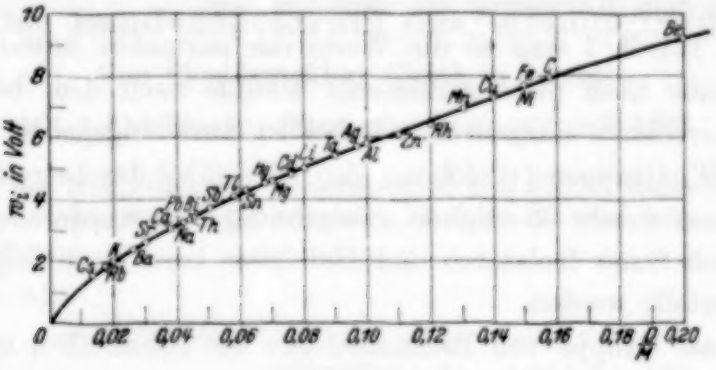

Fig. 5.

von D/M, entsprechend der Sommerfeldschen Beziehung [Gleichung (2)], gegeben. Diese Sommerfeldsche Beziehung ergibt numerisch ausgewertet und bei Zusammenfassung aller Konstanten den Ausdruck:

$$W_i = 27\left(\frac{D}{M}\right)^{2/3}. \tag{7}$$

Will man also die normale Austrittsarbeit q für ein noch nicht gemessenes Metall finden, so errechnet man aus Gleichung (7) den W_i-Wert oder entnimmt ihn, entsprechend dem betreffenden D/M-Wert, direkt aus der Kurve der Fig. 5.

Entsprechend erhält man aus Fig. 4 den W_a-Wert, nur ist hierbei zu berücksichtigen, daß das zu bestimmende Metall zur Gruppe der Gleichung (5a) oder (5b) gehören kann. Diese Frage kann im allgemeinen

Tabelle 1.

Element	M	D	z	q	λ_0	Zuordnung
Be	9	1,8	2	2,8 Volt	430 mμ	Gleichung 5b
B	11	1,7	3	4,8	260	„ 5b
Ti	48	4,5	4	3,5	355	„ 5a
V	51	5,5	5	4,0	310	„ 5a
Mn	55	7,4	7	4,7	265	„ 5a
Ga	61	5,9	3	3,5	355	„ 5b
Zr	91	6,5	4	2,7	460	„ 5a
Nb	94	12,7	5	3,9	315	„ 5a
Rh	103	12,3	4	6,1	205	„ 5b
In	115	7,2	3	4,0	310	„ 5b
La	139	6,1	3	3,2	390	„ 5a
Hf	179	12,0	4	3,6	345	„ 5a
Ra	226	5,6	2	2,0	620	„ 5a
Ac	230	8,4	3	3,0	416	„ 5a
U	238	18,7	6	5,0	250	„ 5a

so entschieden werden, daß man den fraglichen W_a-Wert zunächst für beide Kurvenzüge bestimmt und durch Eintragen dieser beiden Werte in die Kurve der Fig. 3 entscheidet, welcher der beiden Werte diese Kurve erfüllt, d. h. dem Kurvenzug am nächsten liegt.

In der Tabelle 1 sind so die Werte der normalen Austrittsarbeit φ, für eine Reihe noch nicht gemessener Metalle nach dem beschriebenen Verfahren errechnet, dargestellt. Dabei ist auch angegeben, zu welcher der beiden W_a-Gruppen [Gleichung (5a) oder (5b)] das betreffende Metall gehört; ferner, welche Wertigkeit z zugrundegelegt wurde.

Bezüglich fester Isolatoren und Halbleiter kann noch folgende Überlegung angestellt werden.

Bei dieser Gruppe von Elementen ist, wie schon oben erwähnt, die innere Austrittsarbeit W_i gleich Null oder doch verschwindend klein. Nach Gleichung (1) würde demnach für diese Stoffe die normale Austrittsarbeit φ mit der äußeren Austrittsarbeit W_a identisch werden. Unter der Voraussetzung, daß für diese Stoffe die Gleichungen (5a) und (5b) noch gelten, kann man auch für feste Nichtmetalle die normale Austrittsarbeit φ angeben. Die diesbezügliche Gültigkeit der genannten Beziehungen ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, da die Voraussetzungen, die zur Aufstellung dieser Gleichungen führten, wegen ihrer allgemeinen Natur nicht auf die Metalle beschränkt zu werden brauchen.

Beispielsweise ergibt sich so für den Fall des Schwefels eine äußere und damit zugleich eine normale Austrittsarbeit von 10 Volt gegenüber einem in der Literatur angegebenen Wert von etwa 8 Volt (B. Gudden, l. c. S. 113). Dazu ist zu sagen, daß infolge der hohen Austrittsarbeit der Nichtleiter zur Auslösung der Photoelektronen bereits sehr kurzwelliges Licht, unter Umständen bereits Schumann-Ultraviolett benötigt wird. In diesen Spektralgebieten bestehen aber erhebliche Schwierigkeiten, mit spektral zerlegtem bzw. monochromatischem Licht zu arbeiten. Von einer genauen Wellenlängenangabe kann in diesen Gebieten nicht die Rede sein, so daß schon aus Gründen der experimentellen Umstände genaue Meßwerte und damit eine gute Übereinstimmung mit einer gegebenen Formel hinsichtlich der nichtmetallischen festen Stoffe nicht zu erwarten sind.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität, September 1933.

Das Bandenspektrum des Wismutoxyds.

Von **Chandrasekhar Ghosh** in Calcutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juli 1933.)

Die Banden des Wismuthoxyds zwischen 4300 und 6700 Å werden mit mäßiger Dispersion photographiert. Es zeigt sich, daß sie die vier folgenden Bandensysteme bilden:

System A:

$$\nu = 22\,020{,}26 + \{212{,}10\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 2{,}06\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\} - \{307{,}58\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}58\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\}.$$

System B:

$$\nu = 21\,188{,}39 + \{227{,}26\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 4{,}88\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\} - \{307{,}58\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}58\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\}.$$

System C:

$$\nu = 18\,065{,}84 + \{280{,}43\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 2{,}55\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\} - \{369{,}96\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}44\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\}.$$

System D:

$$\nu = 17\,153{,}78 + \{297{,}90\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 4{,}64\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\} - \{493{,}39\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}32\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\}.$$

Die dem unteren Zustand der Systeme A und B entsprechende Dissoziationswärme beträgt 1,86 Volt.

Einleitung. Eine allgemeine Übersicht über die früheren Arbeiten, die über die zum Wismut gehörenden Banden bei den verschiedensten Anregungsbedingungen existieren, hat Kayser gegeben[1]). Hartley[2]) photographierte eine Anzahl nach Rot abschattierter Banden, wenn ein Knallgasgebläse oder eine Leuchtgasflamme mit Wismutsalzen gespeist wurde; er selbst war aber seiner Messungen nicht ganz sicher. Er war der Ansicht, daß die Banden dem Metall zuzuschreiben seien. Später schrieb Mitscherlich[3]) diese Banden dem Oxyd zu, aber auch seine Messungen sind unsicher, worauf Kayser hingewiesen hat. Eder und Valenta[4]) veröffentlichten eine wunderschöne Photographie dieser Banden in der Flamme eines mit Wismutchlorid gespeisten Bunsenbrenners. Sie bemerkten auch, daß diese

[1]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. V, S. 172, 1910; H. Kayser u. H. Konen, ebenda. Bd. VII, S. 113, 1924.
[2]) Hartley, Phil. Trans. (A) **185**, 161, 1894.
[3]) Mitscherlich, Pogg. Ann. **121**, 459, 1864.
[4]) J. M. Eder u. E. Valenta, Atlas typischer Spektren. Wien 1911.

Banden intensiver wurden, wenn der mit dem Metall oder seinen Salzen gespeisten Flamme Sauerstoff zugesetzt wurde, und daß sie am stärksten in einer Flamme erschienen, der eine Mischung von Wismutcarbonat, Schwefel und Kaliumchlorat, also ein sehr starkes Oxydationsmittel zugesetzt war. Nach diesen Versuchsergebnissen gelangten sie zu dem Schluß, daß die Banden dem Wismutoxyd angehören. Ihre Vermessungen der Bandenköpfe erstrecken sich von 4400 bis 6700 Å. Im Jahre 1927 veröffentlichten Mecke und Guillery[1]) eine Schwingungsanalyse der Banden zwischen 4350 und 4800 Å unter Verwendung der alten zur Verfügung stehenden Daten. Es finden sich in ihrem Matrixdiagramm von v' und v'' viele Unregelmäßigkeiten, die durch die Ungenauigkeit der alten Daten allein nicht gedeutet werden können. Es schien daher angebracht, eine Untersuchung der Wismutoxydbanden in Angriff zu nehmen, um genauere Daten, als die schon vorhandenen es waren, zu erhalten, und um die Banden nach dem Schema der modernen Quantentheorie der Bandenspektren zu analysieren.

In der vorliegenden Untersuchung wurden die Banden zwischen 4300 und 6700 Å mit mäßiger Dispersion ausgemessen und es fand sich, daß sie vier Bandensysteme bilden. Die Schwingungszuordnung der Bandenköpfe, die Mecke und Guillery für die Banden zwischen 4350 und 4800 Å gegeben haben, haben geringe Änderungen erlitten.

Versuchsanordnung. Zunächst wurde die Flamme photographiert, die einen Kohlebogen umgab, dessen untere Elektrode ausgehöhlt war und das Wismutmetall trug. Der Bogen wurde mit etwa 2 Amp. aus der 220 Volt-Gleichstromleitung betrieben. Es zeigte sich, daß die Banden zwischen 5580 und 6700 Å sehr stark entwickelt waren, während diejenigen zwischen 4300 und 5580 Å weniger hervortraten. Wurde aber in die untere Elektrode kristallisiertes oder wasserfreies Wismutchlorid getan, so erschienen die Banden im ganzen Gebiet zwischen 4300 und 6700 Å mit größerer Intensität; dadurch entstanden Zweifel darüber, ob speziell für die Banden im Blauen und Grünen das Oxyd verantwortlich zu machen sei. Ich ging daher daran, die Banden in einem Vakuumbogen zwischen Kohleelektroden, die Wismutmetall enthielten, und auch in einer unkondensierten Entladung durch Wismutchloriddampf zu photographieren. Das Wismutchlorid wurde hierbei in einem Ansatzrohr erhitzt, das an das Hauptentladungsrohr aus Pyrexglas angekittet war. Keine dieser Aufnahmen zeigte die geringste Spur dieser Banden, während die Banden des

[1]) R. Mecke u. M. Guillery, Phys. ZS. **28**, 514, 1927.

Wismuthydrids, über die vor kurzem Hulthen und Heimer[1]) berichtet haben, sehr stark herauskamen. Wurde aber Sauerstoff zugeführt, so traten die Banden sehr stark auf. Diese Versuchsergebnisse stützen die Ansicht von Eder und Valenta, daß diese Banden dem Oxyd zuzuschreiben sind.

Zur vorläufigen Übersicht über die Banden wurden zunächst Aufnahmen mit einem Hilgerschen E 1-Quarzprismen-Spektrographen gemacht. Zur Ausmessung der Bandenköpfe wurden dann Spektrogramme mit dem Hilgerschen E 52-Glasprismen-Spektrographen aufgenommen, dessen Dispersion von 6 Å/mm bei 4300 bis auf 26 Å/mm bei 6700 ansteigt, und außerdem in der ersten Ordnung eines 6 Fuß-Konkavgitters mit der Dispersion 8,9 Å/mm. Für die Ausmessung wurde ein Gärtnerscher Komparator benutzt. Selbst bei dieser Dispersion erschienen die Banden ziemlich aufgelöst, wenn auch die Auflösung zur Feinstrukturanalyse nicht ausreichte. Bei einigen Banden ergaben sich bei dem Versuch, sie mit größerer Genauigkeit zu lokalisieren, Schwierigkeiten durch Überlagerungen; in diesen Fällen sind die Messungen auf $\pm$ 0,5 cm^{-1} genau, während bei den übrigen der Fehler viel kleiner ist. Es sei hier bemerkt, daß die Ausmessung eines unsymmetrischen Bildes, wie ein Bandenkopf es darstellt, nicht mit derselben Genauigkeit geschehen kann wie die Messung einer scharfen symmetrischen Spektrallinie; und bei dem Versuch, die scharfe Kante einer Bande auszumessen, wird der Wert der Wellenlänge wegen der photographischen Verbreiterung des Bildes auch von der Belichtungsdauer abhängen.

Schwingungsanalyse. Die in der vorliegenden Untersuchung ausgemessenen Banden sind in vier Systeme geordnet worden. Die die Wellenzahlen der Bandenköpfe darstellenden Gleichungen sind nach der Beziehung

$$\begin{aligned} \nu = \nu_e &+ \{\omega_e' (v' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e' x_e' (v' + \tfrac{1}{2})^2\} \\ &- \{\omega_e'' (v'' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e'' x_e'' (v'' + \tfrac{1}{2})^2\} \end{aligned} \quad (1)$$

berechnet worden und haben sich folgendermaßen ergeben:

Für das System A:

$$\begin{aligned} \nu = 22\,020{,}26 &+ \{212{,}10 (v' + \tfrac{1}{2}) - 2{,}06 (v' + \tfrac{1}{2})^2\} \\ &- \{307{,}58 (v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}58 (v'' + \tfrac{1}{2})^2\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Für das System B:

$$\begin{aligned} \nu = 21\,188{,}39 &+ \left\{227{,}26 (v' + \tfrac{1}{2}) - 4{,}88 (v' + \tfrac{1}{2})^2\right\} \\ &- \left\{307{,}58 (v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}58 (v'' + \tfrac{1}{2})^2\right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

[1]) E. Hulthen u. A. Heimer, Nature **129**, 399, 1932.

Für das System C:

$$\nu = 18065{,}84 + \left\{280{,}43\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 2{,}55\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\right\} - \left\{369{,}96\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}44\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\right\}. \quad (4)$$

Für das System D:

$$\nu = 17153{,}78 + \left\{297{,}90\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 4{,}64\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\right\} - \left\{493{,}39\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}32\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\right\}. \quad (5)$$

In den Tabellen 1 bis 4 sind die Daten für die Bandenköpfe der vier Systeme zusammengestellt. λ ist die Wellenlänge in internationalen Ångström und ν die entsprechende Wellenzahl im Vakuum; Beob.-Ber. gibt den Unterschied zwischen der beobachteten und der nach den Gleichungen (2) bis (5) berechneten Wellenzahl. In Fig. 1 sind typische Folgen des Bandensystems wiedergegeben.

Tabelle 1. Das Bandensystem A.
Neue Daten und Schwingungsquantenanalyse.

v'	v''	λ (I. Å)	$\nu_{\text{Vak.}}$ (cm^{-1})	Beob.-Ber. (cm^{-1})
6	0	4316,4	23 161,2	+ 3,5
7	1	4338,8	23 041,4	+ 5,1
5	0	4351,8	22 972,6	+ 2,1
6	1	4375,6	22 858,1	+ 4,7
4	0	4388,5	22 780,5	+ 1,3
7	2	4396,2	22 740,5	+ 5,4
5	1	4410,2	22 668,4	+ 2,2
3	0	4426,6	22 584,4	+ 0,7
4	1	4448,1	22 475,2	+ 0,3
2	0	4466,2	22 384,1	0,0
3	1	4487,3	22 278,9	− 0,6
1	0	4507,2	22 180,5	+ 0,2
2	1	4527,7	22 080,1	+ 0,3
0	0	4549,9	21 972,4	0,0
1	1	4569,9	21 876,2	+ 0,1
2	2	4590,4	21 778,5	− 0,1
3	3	4611,4	21 679,3	− 0,9
0	1	4613,8	21 668,1	0,0
1	2	4633,9	21 574,1	− 0,7
2	3	4654,2	21 480,0	− 0,6
3	4	4674,9	21 384,9	− 0,5
0	2	4678,9	21 366,6	− 0,2
1	3	4698,7	21 276,5	− 0,3
2	4	4719,0	21 185,0	− 0,8
0	3	4745,1	21 068,5	− 0,4
1	4	4764,8	20 981,4	− 0,6
2	5	4785,0	20 892,8	− 1,4
0	4	4812,5	20 773,4	− 0,7
1	5	4832,1	20 689,2	− 1,2
2	6	4852,0	20 604,3	− 1,5

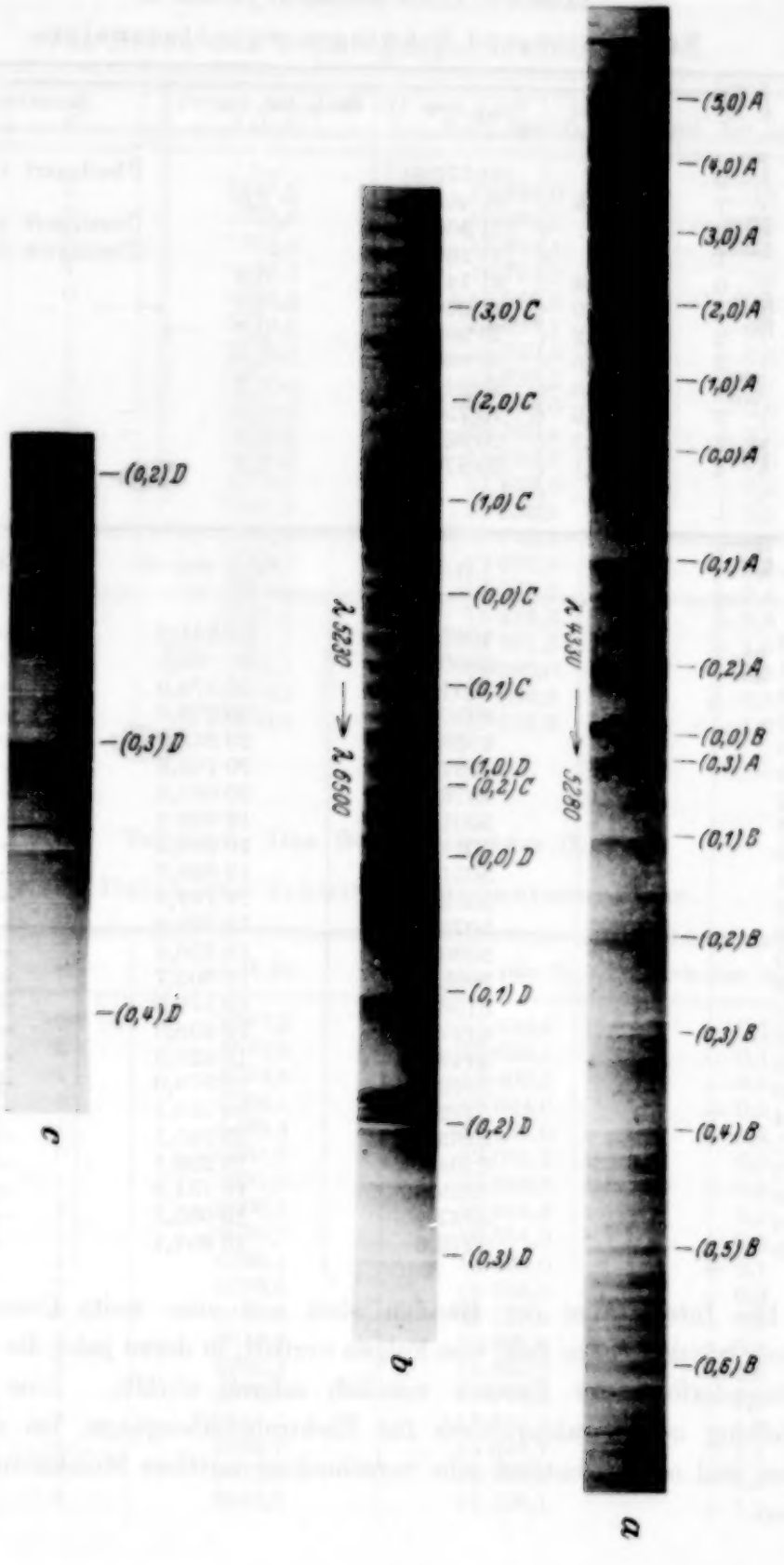

Fig. 1. BiO-Banden. a, b Quarzspektrograph (Hilger E 1). c Glasspektrograph (Hilger F 32).

Tabelle 2. Das Bandensystem B.
Neue Daten und Schwingungsquantenanalyse.

v'	v''	λ (I. Å)	$\nu_{\text{Vak.}}$ (cm^{-1})	Beob.-Ber. (cm^{-1})	Bemerkungen
2	0	—	[21 572,6]	—	Überlagert von (1,2) A
3	1	4657,6	21 464,3	— 2,0	
1	0	—	[21 364,9]	—	Überlagert von (0,2) A
2	1	—	[21 268,4]	—	Überlagert von (1,3) A
0	0	4727,4	21 147,4	0,0	
1	1	4747,0	21 060,0	— 0,6	
2	2	4768,2	20 966,4	— 0,7	
3	3	4791,5	20 864,5	— 2,6	
0	1	4796,5	20 842,7	— 0,4	
1	2	4815,9	20 758,8	— 0,5	
2	3	4837,1	20 667,8	— 1,3	
3	4	4860,1	20 570,0	— 2,3	

v'	v''	λ (I. Å)	$\nu_{\text{Vak.}}$ (cm^{-1})	Beob.-Ber. (cm^{-1})
0	2	4866,9	20 541,2	— 0,6
1	3	4886,1	20 460,5	— 0,9
2	4	4907,1	20 373,0	— 1,3
3	5	4930,1	20 278,0	— 2,7
0	3	4938,6	20 243,0	— 0,9
1	4	4957,5	20 165,8	— 0,8
2	5	4978,4	20 081,2	— 0,5
3	6	5001,3	19 989,2	— 3,1
0	4	5011,6	19 948,2	— 0,9
1	5	5031,4	19 869,7	— 5,3
2	6	5052,4	19 787,1	— 7,3
3	7	5073,9	19 703,2	— 4,0
0	5	5086,0	19 656,4	— 1,1
4	8	5098,1	19 609,7	— 3,7
1	6	5106,8	19 576,3	— 10,3
2	7	5127,3	19 498,0	— 11,2
3	8	5147,5	19 421,5	— 3,7
0	6	5160,4	19 373,0	+ 3,9
4	9	5172,1	19 329,1	— 5,5
1	7	5183,9	19 285,1	— 16,3
2	8	5204,7	19 208,1	— 19,1
3	9	5225,6	19 131,2	— 15,2
4	10	5247,1	19 053,2	— 0,8
5	11	5273,6	18 957,1	— 8,0

Die Intensitäten der Banden sind auf eine weite Condonparabel in einer relativ großen Zahl von Folgen verteilt, in deren jeder die Intensität aufeinanderfolgender Banden ziemlich schnell abfällt. Eine derartige Verteilung ist charakteristisch für Elektronenübergänge, bei denen der untere und obere Zustand sehr verschiedene mittlere Moleküldurchmesser haben.

Tabelle 3. Das Bandensystem C.

Neue Daten und Schwingungsquantenanalyse.

v'	v''	λ (I. Å)	$\nu'_{\text{Vak.}}$ (cm^{-1})	Beob.-Ber. (cm^{-1})
5	0	5167,6	19 346,0	— 0,1
4	0	5236,6	19 091,1	— 0,2
3	0	5308,9	18 831,1	— 0,2
4	1	5339,2	18 724,2	0,0
2	0	5384,6	18 566,3	0,0
3	1	5414,4	18 464,1	— 0,1
4	2	5445,0	18 360,4	+ 0,4
1	0	5464,1	18 296,2	+ 0,1
2	1	5493,4	18 198,6	— 0,6
3	2	5523,2	18 100,4	+ 0,3
0	0	5547,6	18 020,8	0,0
1	1	5575,9	17 929,4	+ 0,4
2	2	5605,2	17 835,5	+ 0,5
3	3	5635,4	17 740,1	+ 1,4
0	1	5662,9	17 653,9	+ 0,2
1	2	5691,5	17 565,2	+ 0,4
2	3	5721,1	17 474,3	+ 0,6
3	4	5751,7	17 381,3	+ 1,0
0	2	5782,1	17 290,0	+ 0,5
1	3	5810,9	17 204,3	+ 0,8
2	4	5840,8	17 116,2	+ 1,0

Tabelle 4. Das Bandensystem D.

Neue Daten und Schwingungsquantenanalyse.

v'	v''	λ (I. Å)	$\nu'_{\text{Vak.}}$ (cm^{-1})	Beob.-Ber. (cm^{-1})
3	0	5587,2	17 893,1	— 0,1
2	0	5572,8	17 623,1	— 0,1
3	1	5744,8	17 402,2	— 0,3
1	0	5764,1	17 344,0	+ 0,2
2	1	5835,4	17 132,0	— 0,4
0	0	5861,7	17 055,2	0,0
1	1	5931,9	16 853,3	+ 0,2
2	2	6006,4	16 644,3	0,0
0	1	6035,2	16 564,9	+ 0,5
3	3	6085,1	16 429,0	+ 0,1
1	2	6108,6	16 365,8	+ 0,9
2	3	6186,8	16 159,0	+ 0,2
0	2	6218,3	16 077,1	+ 0,8
1	3	6295,2	15 880,7	+ 1,2
2	4	6376,8	15 677,5	+ 1,5
0	3	6411,7	15 592,1	+ 1,3
1	4	6492,7	15 397,7	+ 1,1
2	5	6578,3	15 197,3	+ 1,5
0	4	6616,7	15 109,1	+ 1,1

System A und B haben einen gemeinsamen unteren Zustand. Die für diesen Zustand nach der Beziehung

$$D'' = \frac{\omega_e''^2}{4\, x_e''\, \omega_e'' \cdot 8106} \text{ Volt} \qquad (6)$$

berechnete Dissoziationswärme beträgt 1,86 Volt.

Ich habe die Absicht, eine Feinstrukturanalyse dieser Bandensysteme an Spektrogrammen hoher Dispersion auszuführen, besonders der im Rot liegenden Banden.

Es ist mir eine besondere Freude, Herrn Prof. P. N. Ghosh den Dank auszudrücken, den ich ihm für die Leitung dieser Untersuchung und sein dauerndes Interesse an derselben schulde.

Calcutta, Applied Physics Laboratory, University College of Science and Technology.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Dielektrizitätskonstante und Ionisierungsspannung der Gase.

Von **A. Güntherschulze** in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1933.)

Zwischen der Dielektrizitätskonstante ε und der Ionisierungsspannung V_i der Edelgase besteht mit erstaunlicher Genauigkeit der Zusammenhang:

$$\log \frac{1}{\varepsilon - 1} = 1{,}626 + 0{,}1032\, V_i.$$

Die Dielektrizitätskonstanten der Molekülgase und der gasförmigen Verbindungen streuen nach beiden Seiten beträchtlich um diese Beziehung, ohne daß Gesetzmäßigkeiten zu erkennen sind.

Bei den Edelgasen ist die Beziehung $\varepsilon = n^2$ erfüllt. $\varepsilon - 1$ ist nur durch Elektronenverschieblichkeit verursacht und ein Maß für diese, wobei anzunehmen ist, daß die am losesten gebundenen Elektronen der äußersten Schale den weitaus überwiegenden Betrag zu $\varepsilon - 1$ liefern.

Andererseits ist die Ionisierungsspannung V_i ebenfalls ein Maß für die Festigkeit der Bindung der Elektronen der äußersten Schale. Es liegt also nahe, nach einem gesetzmäßigen Zusammenhange zwischen $\varepsilon - 1$ oder $n^2 - 1$ und V_i zu suchen. Also wurde diese Größe aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen und den bisher erschienenen Ergänzungsbänden zusammengestellt. Dabei zeigte sich, daß wenn die Größe $\log \frac{1}{\varepsilon - 1}$ oder $\log \frac{1}{n^2 - 1}$ über V_i aufgetragen wird, die Punkte für sämtliche Edelgase mit ganz verblüffender Genauigkeit auf einer Geraden liegen, wie Fig. 1 zeigt.

Die Gleichung dieser Geraden ist:

$$\log \frac{1}{\varepsilon - 1} = 1{,}626 + 0{,}1032\, V_i.$$

Die einzelnen Werte sind für 0° C und 760 mm Druck in der folgenden Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

Edelgas	$\varepsilon - 1$	$n^2 - 1$	$\log \frac{1}{\varepsilon - 1}$	$\log \frac{1}{n^2 - 1}$	V_i Volt	$\log \frac{1}{\varepsilon - 1}$ berechnet
He	0,000 074	0,000 070	4,1313	4,1550	24,5	4,155
Ne	0,000 148	0,000 134	3,8300	3,8727	21,5	3,838
Ar	0,000 574	0,000 567	3,2413	3,2465	15,7	3,239
Kr	—	0,000 856	—	3,0674	14,0	3,044
X	—	0,001 408	—	2,8513	12,0	2,859

Ein gesetzmäßiger Zusammenhang dürfte hier wohl außer Zweifel sein. Er ist deshalb so erstaunlich, weil bei He nur zwei, bei den anderen Edelgasen dagegen acht Elektronen in der äußersten Schale zu $\varepsilon - 1$ beitragen, ohne daß dieses irgendwie in der Tabelle in Erscheinung tritt.

Wird dieses für Edelgase so erfolgreiche Verfahren auf Molekülgase und gasförmige Verbindungen ausgedehnt, so ist von vornherein keine

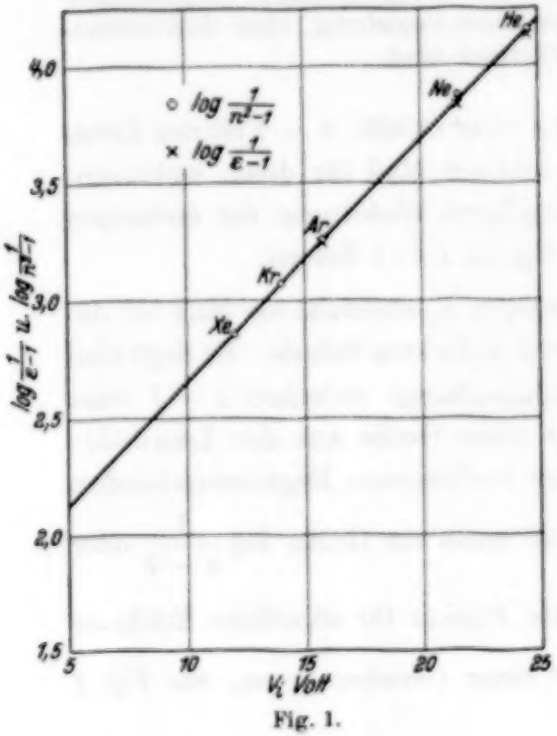

Fig. 1.

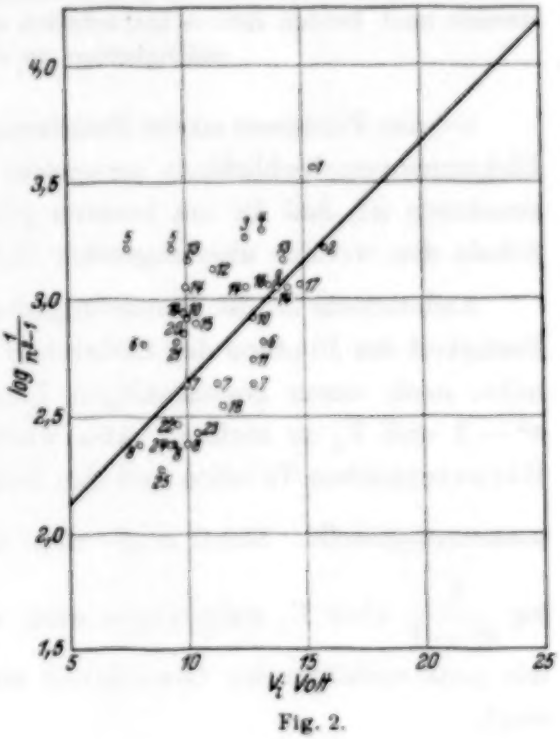

Fig. 2.

Übereinstimmung zu erwarten. Immerhin dürfte von Interesse sein zu sehen, wie groß die Abweichungen sind.

Bei den gasförmigen Verbindungen nehmen vielfach beide Partner im Aufbau der äußersten Schale Edelgascharakter an. Annäherung an die Gerade der Edelgase ist wohl am ersten in denjenigen Fällen zu erwarten,

wo der eine Partner keine Elektronen mehr hat und der andere Edelgaskonfiguration angenommen hat, wie bei HCl, HBr, HJ.

Die größte Schwierigkeit bei der Einordnung der Werte ist jedoch die Unsicherheit der Ionisierungsspannung V_i. Beispielsweise finden sich in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen für die Ionisierungsspannung des Br die Werte 10,0, 11,3, 12,8.

Da viele gasförmige Verbindungen Dipole bilden, ist in der folgenden Zusammenstellung nicht $\varepsilon - 1$, sondern $n^2 - 1$ benutzt, das nicht durch Dipolwirkung gestört ist. Die so erhaltenen Punkte sind in Kurve 2 eingetragen, die zugehörigen Werte in Tabelle 2.

Fig. 2 zeigt, daß die Gase und Dämpfe ziemlich gleichmäßig nach beiden Seiten um die Gerade der Edelgase streuen. Die Werte von N_2, HCl, CH_4, CO_2, Br_2 (für $V_i = 10{,}0$) und J_2 (für $V_i = 8{,}0$) liegen der Geraden sehr nahe. Die Werte von H_2, O_2, NH_3, H_2O, C_2H_2 und Cl_2 (für $V_i = 8{,}2$) sind fast genau doppelt so groß, wie die der Edelgasgeraden. Doch haben weitere Spekulationen hier wohl keinen Zweck.

Tabelle 2.

Lfd. Nr.	Gas oder Dampf	$n^2 - 1$ 0,00	$\log \frac{1}{n^2-1}$	V_i Volt		
1	H_2	0277	3,558	15,4		
2	N_2	0606	3,217	15,8		
3	O_2	0545	3,263	12,5		
4	H_2O	0508	3,294	13,2		
5	NO	0592	3,214	7,5	9,4	
6	Cl_2	156	2,806	8,2	13,2	
7	Br_2	233	2,632	10,0	11,3	12,8
8	J_2	420	2,377	8,0	9,4	10,0
9	HCl	0896	3,048	13,8		
10	HBr	2328	2,918	10,0	12,8	
11	HJ	1844	2,734	12,8		
12	NH_3	0758	3,121	11,1		
13	CO	0682	3,166	10,1	14,1	
14	CO_2	0900	3,046	10,0	12,5	14,3
15	H_2S	128	2,893	10,4		
16	CH_4	0882	3,055	13,5		
17	HCN	0876	3,058	14,8		
18	$CHCl_3$	288	2,540	11,5		
19	C_2H_2	115	2,940	9,9		
20	C_2H_4	141	2,849	9,9		
21	C_2H_6	152	2,817	9,6		
22	C_6H_6	346	2,461	9,6		
23	Hg	378	2,422	10,39		
24	Zn	420	2,377	9,35		
25	Cd	540	2,267	8,96		

Dagegen wäre es sehr zu begrüßen, wenn von seiten der Theorie versucht würde, den bei den Edelgasen erstaunlich genau geltenden Zusammenhang zwischen $\varepsilon - 1$ und V_i theoretisch zu begründen. Vielleicht würde sich daraus dann ein Weg ergeben, auch zu den Dielektrizitätskonstanten der Molekülgase und gasförmigen Verbindungen vorzudringen.

Experimentell wäre die Messung der Dielektrizitätskonstanten oder des Brechungsexponenten der Alkalidämpfe, insbesondere des Cs-Dampfes, wegen ihrer niedrigen Ionisierungsspannung von großem Interesse. Mir stehen die Mittel dazu leider nicht zur Verfügung.

Bestimmung der Verteilung und des maximalen Wertes der Temperatur in der Umgebung einer Querschnittseinschnürung eines im Vakuum geglühten Drahtes.

Von **Leopold Prásnik** in Budapest.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1933.)

Bei den in Vakuum geglühten Drähten wird — in Fortsetzung einer früheren Arbeit[1]) des Verfassers — die Verteilung und der höchste Wert der Fadentemperatur in der Umgebung einer Querschnittseinschnürung (Fehlerstelle) des Drahtes für verschiedene Fälle und Näherungen bestimmt. Die Rechnungen werden für den Fall des W numerisch ausgeführt. Aus dem erhaltenen folgt, daß die relative Temperaturerhöhung an Stellen geringeren Durchmessers nicht — wie im Falle ohne Wärmeleitung — unabhängig von der Fadentemperatur ist, sondern mit dieser desto stärker zunimmt, je kürzer die Länge der Einschnürung ist. Der von Koref und Plaut definierte „halbe tödliche Gewichtsverlust" wird bei Berücksichtigung der inneren Wärmeleitung in seiner Abhängigkeit außer von der Tiefe auch noch von der Länge der Einschnürung berechnet.

§ 1. Differentialgleichung der Wärmeleitung. Aus der Energiebilanz eines im Vakuum geglühten Drahtes kann man für die Temperaturverteilung folgende Gleichung ableiten[1]):

$$\frac{J\,\varrho_0\,T^\eta}{r^2\,\pi} + k r^2\,\frac{d^2\,T}{d\,l^2} - 2\,r\,\pi\,c\,T^\varepsilon = 0, \tag{1}$$

(J = Stromstärke, $\varrho_0\,T^\eta$ = spezifischer Widerstand, r = Drahtdurchmesser, l = Länge, k = Wärmeleitungskoeffizient des Drahtmaterials, $w = c\,T^\varepsilon$ = Gesamtstrahlungsdichte), welche für den Fall zu langer Einschnürungen, wenn also auf die Wärmeleitung verzichtet werden darf, für die Temperatur T_0 an der Fehlerstelle mit dem Radius r_0 den Wert liefert:

$$\frac{T_0}{T_m} = \left(\frac{r_m}{r_0}\right)^{\frac{\varepsilon-\eta}{3}}. \tag{2$_1$}$$

T_m und r_m sind die mittlere Drahttemperatur bzw. der mittlere Durchmesser. Mit Hilfe der Substitution:

$$T = T_0\,(1+\tau) \tag{3}$$

[1]) L. Prásnik, ZS. f. Phys. **77**, 127—132, 1932.

und indem man τ als eine kleine Zahl betrachtet, d. h. ihre binomische Reihe von τ^2 an abbricht, erhält man aus Gleichung (1):

$$\frac{d^2\tau}{d\,l^2} = \frac{1}{a}\left[f(r)\,\tau + g(r)\right] \tag{1'}$$

wo a eine Zahl von der Dimension einer Länge bedeutet:

$$a = \frac{k\,T_m}{w_m} \tag{4}$$

und

$$f(r) = \frac{1}{r}\left[\varepsilon - \eta\left(\frac{r_m}{r}\right)^3\right]; \qquad g(r) = \frac{1}{r}\left[1 - \left(\frac{r_m}{r}\right)^3\right]. \quad \text{(5a) u. (5b)}$$

Im Falle einer Einschnürung, wie sie die Fig. 1 angibt, welche zweiseitig vom tiefsten Punkt l_0 symmetrisch und bei l_0 stetig und differenzierbar

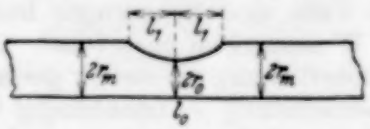

Fig. 1.

ist, und indem man die Größen r, f, g und τ in Potenzreihen von $l - l_1/l_0$ ausdrückt, d. h.

$$h(l) = \sum_{\nu=0}^{\infty} h_{2\nu}\left(\frac{l-l_1}{l_0}\right)^{2\nu} \qquad h = r, f, g, \tau, \quad \text{(6a), (6b), (6c) u. (6d)}$$

kann man mit Hilfe der unbestimmten Koeffizienten für die Koeffizienten der Entwicklung von τ_0, d. h. für Gleichung (6d), die Rekursionsformel erhalten:

$$\tau_{2n+2} = \frac{\sum_{k=0}^{n} f_{2k}\,\tau_{2n-2k} + g_{2n}}{(2n+2)\,(2n+1)\,a}\,l_1^2. \tag{7}$$

Hier müssen noch folgende Nebenbedingungen mit berücksichtigt werden:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{\nu=0}^{\infty} r_{2\nu} = r_m; \qquad \sum_{\nu=0}^{\infty} f_{2\nu} = \frac{\varepsilon-\eta}{r_m}; \\ &\sum_{\nu=0}^{\infty} g_{2\nu} = 0; \qquad \sum_{\nu=0}^{\infty} \tau_{2\nu} = 0. \end{aligned}\right\} \quad \text{(8a), (8b), (8c) u. (8d)}$$

In erster Annäherung erhielten wir für die relative maximale Temperaturerhöhung τ_0, den Wert:

$$\tau_{01} = -\frac{g_0}{\frac{2a}{l_1^2} + f_0} = \frac{\chi(\chi^3-1)}{\frac{2a\,r_m}{l_1^2} + \chi(\varepsilon - \eta\chi^3)}; \qquad \chi = \frac{r_m}{r_0}, \tag{2$_2$}$$

welche man — wie gezeigt — für $\tau_0 \ll 1$ und $(1-x) \ll 1$ auch in der Form schreiben kann:

$$\frac{T_0}{T_m} = 1 + \tau_0 = \left(\frac{r_m}{r_0}\right)^{\frac{3}{\varepsilon - \eta + \xi}}, \qquad (2_3)$$

$$\xi = \frac{2a}{\lambda_1^2 r_m} \qquad \lambda_1 = \frac{l_1}{r_m}, \qquad (9)$$

wo ξ ein Parameter ist. Diese Gleichung (2_3) geht für den Fall ohne Wärmeleitung, d. h. für $\lambda \to \infty$ in die Gleichung (2_1) über.

Einige numerische Angaben für W-Drähte und gegebene mittlere Radien (r_m) haben wir in unserer zitierten Arbeit mitgeteilt. Um den Wert von τ_0 unabhängig von der Temperatur und dem Durchmesser anzugeben, dienen die Fig. 2 und 3[1]). Für eine bestimmte mittlere Temperatur (T_m) und Radius (r_m); gegebene Länge (l_1) und Tiefe (x) der Einschnürung können wir τ_0 folgendermaßen bestimmen. Man liest zunächst den zu T_m gehörigen Wert des Parameters a (aus Fig. 2 zu entnehmen) ab, nachher mit Hilfe der Gleichung (9) den zu den Werten r_m und λ_1 gehörigen Wert von ξ und bestimmt endlich aus Fig. 3 den Wert von τ_0, welcher zu diesem ξ und x gehört.

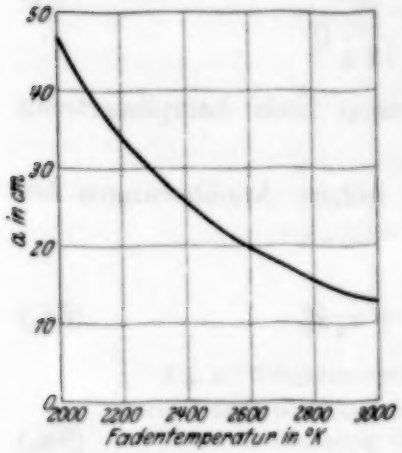

Fig. 2. Der Wert des Parameters a in Abhängigkeit von der Temperatur.

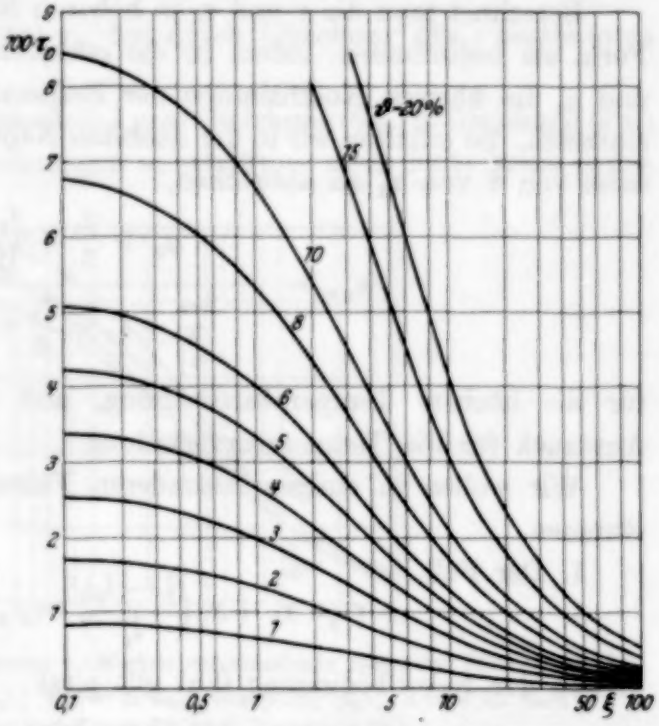

Fig. 3. Relative maximale Temperaturerhöhung (τ_0) für verschieden tiefe Einschnürungen $\left(\vartheta = 100\,\frac{r_m - r_0}{r_m}\right)$ in Abhängigkeit vom Parameter ξ.

[1]) Nach Meßdaten von W. E. Forsythe u. A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **61**, 146—185, 1925.

Für die Temperaturverteilung erhalten wir in derselben Näherung:

$$\tau_1 = -\frac{g_0}{\frac{2a}{l_1^2} + f_0}\left[1 - \left(\frac{l - l_0}{l_1}\right)^2\right]. \tag{10$_1$}$$

§ 2. Durchführung der Rechnungen in höheren Näherungen für einige spezielle Formen der Fehlerstelle. Die τ und τ_0, die wir im vorigen Paragraphen als erste Näherung berechnet haben, hängen außer vom Querschnitt und von der mittleren Drahttemperatur nur noch von der Tiefe und Länge der Einschnürung ab, sind aber von der besonderen Form derselben unabhängig.

Berechnet man die τ und τ_0 in höheren Näherungen, so wird auch die Form sie beeinflussen, indem in die entsprechenden Ausdrücke außer f_0 und g_0 die übrigen Koeffizienten der Reihenentwicklungen (6b) und (6c) eintreten. So erhalten wir in der nächsten Näherung, indem wir die Potenzreihe von τ von τ_6 an abbrechen,

$$\tau_{0\,II} = -\frac{g_0 + \frac{g_2}{6} + \frac{f_0 g_0}{12a} l_1^2}{\frac{2a}{l_1^2} + f_0 + \frac{f_2}{6} + \frac{f_0^2}{12a} l_1^2} \tag{2$_4$}$$

für die höchste Temperaturerhöhung, und einen noch komplizierteren Ausdruck für die Temperaturverteilung.

Wir wollen in einigen besonderen Fällen höhere Annäherungen bestimmen.

1. Der Fall

$$r = r_0 + r_2\left(\frac{l - l_0}{l_1}\right)^2 = r_0 + r_2\lambda^2. \tag{6a$_1$}$$

Wegen der Nebenbedingung (8a) gilt jetzt:

$$r_2 = r_m - r_0. \tag{8a$_1$}$$

Man erhält in diesem Falle für die Koeffizienten der Potenzreihenentwicklungen für f und g:

$$\left.\begin{aligned} f_0 &= -\frac{\chi}{r_m}[\eta\chi^3 - \varepsilon]; \qquad f_2 = \frac{\chi(\chi-1)}{r_m}(4\eta\chi^3 - \varepsilon), \ldots \\ f_{2n} &= (-1)^{n+1}\frac{(\chi-1)^n\chi}{r_m}\left[\sum_{\nu=2}^{n+1}\frac{(\nu-1)\nu}{2}\eta\chi^3 - \varepsilon\right], \ldots \end{aligned}\right\} \tag{11a}$$

$$\left.\begin{aligned} g_0 &= -\frac{\chi}{r_m}[\chi^3 - 1]; \qquad g_2 = \frac{\chi(\chi-1)}{r_m}[4\chi^3 - 1], \ldots \\ g_{2n} &= (-1)^{n+1}\frac{(\chi-1)^n\chi}{r_m}\left[\sum_{\nu=2}^{n+1}\frac{(\nu-1)\nu}{2}\chi^3 - 1\right]. \ldots \end{aligned}\right\} \tag{11b}$$

und endlich für die maximale Temperaturerhöhung in zweiter Annäherung:

$$\tau_{0\,II} = -\frac{\chi(\chi^3-1)+\frac{\chi(\chi-1)}{r_m}(4\chi^3-1)+\frac{\chi^2}{6\xi}(\chi^3-1)(\eta\chi^3-\varepsilon)}{\xi+\chi(\varepsilon-\eta\chi^3)+\frac{\chi(\chi-1)}{r_m}(4\chi^3\eta-\varepsilon)+\frac{\chi^2}{6\xi}(\eta\chi^3-\varepsilon)^2}. \quad (2_5)$$

Für $\chi = 1{,}05$ geben wir — nebst τ_0-Werten anderer Fälle — die nach Gleichung (2_5) berechneten τ_0 in der Kurve III der Fig. 4 an.

2. Der Fall

$$r = r_0 + r_2\left(\frac{l-l_0}{l_1}\right)^{2n} = r_0 + r_2\mu^{2n} \qquad n = 2, 3, 4, \ldots \quad (6a_2)$$

wo nach Nebenbedingung (8a) r_2 den durch Gleichung $(8a_1)$ bestimmten Wert hat.

Mit Hilfe der Substitution $\mu^n = \lambda$ geht Gleichung $(6a_2)$ in Gleichung $(6a_1)$ über, so daß — was die Rechnungen anbetrifft — diese Fälle keine neuen

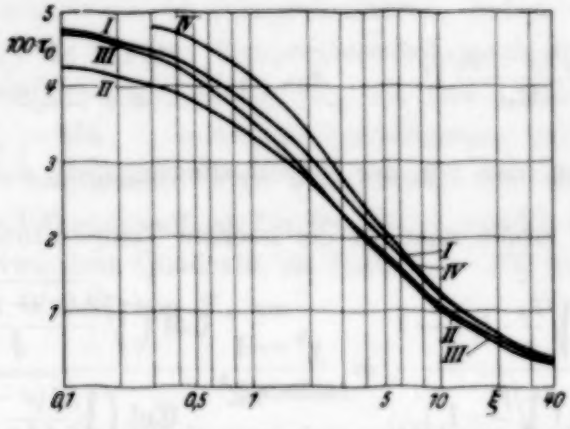

Fig. 4. Vergleich zwischen τ_0-Werten verschiedener spezieller Fälle. Kurve I nach Gleichung (2_2); Kurve II nach Gleichung (2_3); Kurve III nach Gleichung (2_5) und Kurve IV nach Gleichung (2_6).

Komplikationen mehr bedeuten. Bezeichnen wir die Koeffizienten der Potenzreihen für f und g in dem jetzigen Falle mit $\overline{f_{2n}}$ bzw. $\overline{g_{2n}}$, während wir die Bezeichnungen f_{2n} und g_{2n} für den vorigen Fall 1. vorbehalten, so ergibt sich:

$$\overline{f_0} = f_0; \quad \overline{g_0} = g_0; \quad \overline{f_{2\nu}} = \overline{g_{2\nu}} = 0, \quad \text{wenn} \quad \nu \not\equiv 0 \bmod n$$
$$\overline{f_{2n\nu}} = f_{2\nu}; \quad \overline{g_{2n\nu}} = g_{2\nu}. \quad (12)$$

3. Der Fall kaskadenartiger Einschnürung.

Wir wollen noch die in Fig. 5 angegebene Form der Einschnürung betrachten, wenn also bei der Gleichung $(6a_2)$ $n \to \infty$; in welchem Falle

die Einschnürung radial und der Querschnitt an der ganzen Fehlerstelle konstant ist.

Dieser Fall ist dadurch ausgezeichnet, daß sich jetzt τ_0 und τ auch in einer endlichen expliziten Form ausdrücken lassen.

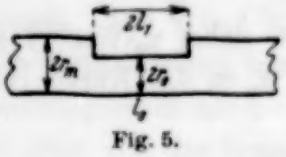

Fig. 5.

Da nämlich nach den Gleichungen (12) $f_{2n} = g_{2n} = 0$, wenn $n \neq 0$, so lautet die Rekursionsformel Gleichung (7)

$$\tau_{2n+2} = \frac{f_0}{(2n+2)(2n+1)} \tau_{2n} l_1^2. \tag{7a}$$

Daraus ergeben sich folgende explizite Formeln für die Koeffizienten der Entwicklung τ

$$\tau_0, \quad \tau_2 = \frac{f_0 \tau_0 + g_0}{2a} l_1^2, \ldots \quad \tau_{2n+2} = \left(\frac{f_0 l_1}{a}\right)^2 \frac{1}{(2n)!} \left(\tau_0 + \frac{g_0}{f_0}\right) \tag{7b}$$

und endlich, indem man von der Nebenbedingung (8d), d. h. $\sum_{\nu=0}^{\infty} \tau_{2n} = 0$, Gebrauch macht, erhält man für die höchste Temperaturerhöhung

$$\tau_0 = -\frac{g_0}{f_0} \frac{\mathfrak{Cof}\left(\sqrt{\frac{f_0}{a}} \cdot l_1\right) - 1}{\mathfrak{Cof}\left(\sqrt{\frac{f_0}{a}} \cdot l_1\right)} = \frac{\chi^3 - 1}{\varepsilon - \eta \chi^3} \frac{\mathfrak{Cof}\left(\sqrt{\frac{2(\varepsilon - \eta \chi^3)}{\xi}}\right) - 1}{\mathfrak{Cof}\left(\sqrt{\frac{2(\varepsilon - \eta \chi^3)}{\xi}}\right)}, \tag{2$_6$}$$

und für die Temperaturverteilung

$$\tau = -\frac{g_0}{f_0} + \left(\tau_0 + \frac{g_0}{f_0}\right) \mathfrak{Cof}\left[\sqrt{\frac{f_0}{a}} (l - l_0)\right]$$

$$= \frac{\chi^3 - 1}{\varepsilon - \eta \chi^3} \left[1 - \frac{\mathfrak{Cof}\left(\sqrt{\frac{2(\varepsilon - \eta \chi^3)}{\xi}} \cdot \frac{l - l_0}{l_1}\right)}{\mathfrak{Cof} \sqrt{\frac{2(\varepsilon - \eta \chi^3)}{\xi}}}\right]. \tag{10$_2$}$$

Die durch die Gleichung (2$_6$) — mit Hilfe der Meßergebnisse von Forsythe und Worthing — berechneten Werte von τ_0 haben wir für $\chi = 1{,}05$ in der Kurve IV der Fig. 4 im Vergleich mit τ_0-Werten anderer spezieller Fälle angegeben. Aus den Abweichungen der τ_0-Werte bei den

verschiedenen Fällen kann man auf die Stärke der Abhängigkeit der τ_0 von der besonderen Form der Fehlerstelle schließen.

§ 3. Einige Folgerungen. 1. Über die relativen lokalen Temperaturen. Nach der Gleichung (2_1), welche sich auf den Grenzfall sehr langer Einschnürungen bezieht, ist — solange man ε und η als Konstanten betrachten darf — die relative lokale Temperatur (T/T_m) durch das Verhältnis des jeweiligen Radius zum mittleren (r/r_m) eindeutig bestimmt, und von der mittleren Temperatur (T_m) unabhängig.

Jedoch gilt das nur soweit, als man auf die Wärmeleitung verzichten darf. Bei der Berücksichtigung derselben haben wir dagegen gefunden, daß die relative Temperaturerhöhung außer von der Form und dem Grad der Einschnürung noch von der mittleren Temperatur abhängt, und zwar desto stärker mit der letzterwähnten zunimmt, je kürzer die Einschnürung ist.

Um die Verhältnisse zu veranschaulichen, haben wir für Wolfram bei $r_m = 10^{-3}$ cm die relative Temperaturerhöhung in ihrer Abhängigkeit von der mittleren Fadentemperatur (T_m) für eine kürzere $(\lambda = 100)$ und eine längere $(\lambda_1 = 500;\ l_1 = 0{,}5$ cm) Einschnürung berechnet und diese in der Tabelle 1 angegeben. Man kann sehen, um wie viel stärker τ_0 mit T_m für $\lambda_1 = 100$ zunimmt, als für den Fall $\lambda_1 = 500$. Im Falle $\lambda_1 = 100$ nimmt τ_0 mit etwa dem Quadrate, im Falle $\lambda_1 = 500$ nimmt τ_0 nur etwa mit der fünften Wurzel von T_m zu.

Tabelle 1.

τ_0-Werte in Abhängigkeit von der mittleren Fadentemperatur. (Berechnet nach Gleichung 2_3 für $r_m = 10^{-3}$ cm.)

	$\lambda_1 = 100$, $(l_1 = 0{,}1$ cm)								
T_m^0 K =	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800
$\chi = 1{,}01$	0,234	0,264	0,294	0,324	0,351	0,381	0,406	0,433	0,457
1,02	0,456	0,525	0,581	0,631	0,696	0,755	0,807	0,861	0,906
1,03	0,696	0,784	0,871	0,935	1,040	1,130	1,207	1,312	1,360
1,05	0,925	1,042	1,161	1,278	1,338	1,506	1,610	1,712	1,856

	$\lambda_1 = 500$, $(l_1 = 0{,}5$ cm)								
T_m^0 K =	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800
$\chi = 1{,}01$	0,790	0,802	0,811	0,821	0,828	0,833	0,837	0,842	0,846
1,02	1,580	1,604	1,622	1,640	1,654	1,666	1,675	1,683	1,692
1,03	2,364	2,408	2,43	2,45	2,47	2,49	2,51	2,53	2,54
1,05	3,150	3,200	3,24	3,27	3,30	3,32	3,34	3,36	3,37

2. Bestimmung des „halben tödlichen Gewichtsverlustes".

Als zweite Anwendung wollen wir den von Koref und Plaut[1]) definierten „halben tödlichen Gewichtsverlust" bei Berücksichtigung der Wärmeleitung berechnen. Unter „tödlichem Gewichtsverlust" versteht man das Drahtmaterial, welches bis zum Durchbrennen verdampfen kann. Wie wir gezeigt[2]) haben, führt zur Bestimmung dieser Größe die Differentialgleichung:

$$\frac{\mathrm{d}\,r}{\mathrm{d}\,\varrho} = \frac{m\,(\Theta)}{m\,(T)}, \tag{13}$$

wo ϱ und Θ den Wert des Radius bzw. der Temperatur an der Fehlerstelle, r und T den mittleren Wert derselben bedeuten. Jede dieser Größen ist eine Funktion der Brennzeit.

Mit Hilfe der Gleichung (2_1) liefert die Gleichung (13) — falls die Verdampfungsgeschwindigkeit sich in der Form $m = a\,T^n$ schreiben läßt, mit konstanten a und n — für den anfänglichen Halbmesser (ϱ_a) an der Fehlerstelle, den mittleren anfänglichen (r_a) und Endradius (r_e) folgenden Zusammenhang:

$$r_e^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}} = r_a^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}} - \varrho_a^{\frac{3n+\lambda}{\lambda}} \qquad \lambda = \varepsilon - \eta \tag{14}$$

(Koref-Plautsche Gleichung.) Indem man anstatt der Gleichung (2_1) die Gleichung (2_3) benutzt[3]), erhält man aus Gleichung (13) in ganz ähnlicher Weise den Zusammenhang:

$$r_e^{\frac{3n+\lambda+\xi}{\lambda+\xi}} = r_a^{\frac{3n+\lambda+\xi}{\lambda+\xi}} - \varrho_a^{\frac{3n+\lambda+\xi}{\lambda+\xi}}. \tag{14a}$$

In der nachstehenden Tabelle 2 haben wir den „halben tödlichen prozentigen Gewichtsverlust" (d. h. die mittlere Prozentabnahme des Drahtdurchmessers) mit Hilfe der Gleichung (14a) und für W-Drähte mit $r = 10^{-3}$ cm für verschieden lange und tiefe Einschnürungen angegeben, indem n ein Wert von 39 zugeschrieben wurde. Selbstverständlich sind die Angaben der ersten Reihen völlig illusorisch, da einerseits Drähte mit so niedrigem Fehlgrad herzustellen außerhalb der technischen Möglich-

---

[1]) F. Koref u. H. C. Plaut, ZS. f. techn. Phys. **11**, 515—520, 1930.

[2]) L. Prásnik, ZS. f. Phys. **72**, 86—94, 1931.

[3]) Allerdings könnte man bei der Anwendung der Gleichung (2_3) noch ein Bedenken haben, ob sich die Einschnürung im Laufe des Brennens etwa „formbeständig" ändere. In unserer Annäherung, wo die Länge und die Tiefe für die Einschnürung allein charakteristisch sind, ist das gewiß nicht fraglich, da nach der Nebenbedingung (8d) die Länge während der ganzen Glühzeit unveränderlich bleibt, und die jeweilige Tiefe eben die Gleichung (2_3) angibt.

keiten liegt, und andererseits da — wie es bald bemerkt wird — diese Werte wegen der Ungültigkeit der Nebenbedingung (8d) in der Wirklichkeit viel niedriger liegen. Die Angaben der letzten Zeile sind die eigentlichen Lösungen der Koref-Plautschen Gleichung für Vakuumlampen (d. h. mit dem Exponenten 35, $\lambda_1 \approx 1560$).

Tabelle 2. %-Durchmesserabbau bis zum Durchbrennen in Abhängigkeit von der Tiefe (χ) und Länge (λ_1) der Einschnürung.

$\chi^{-1} =$	0,9975	0,995	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95	0,94	0,92
$\lambda_1 = 10$	99,11	98,04	97,18	95,18	93,29	91,51	89,81	88,22	85,11
20	94,20	91,65	87,87	83,18	78,43	76,10	71,80	69,45	64,15
50	51,40	45,34	38,68	31,25	26,60	23,53	20,57	18,40	14,97
100	20,33	16,56	12,72	9,854	6,744	5,408	4,483	3,482	2,354
200	10,96	7,820	5,970	3,290	2,320	1,640	1,190	0,870	0,470
500	7,296	5,692	3,767	2,192	1,343	0,888	0,622	0,410	0,182
∞	6,830	5,106	3,420	1,922	1,197	0,780	0,520	0,350	0,165

Wir möchten zum Schluß noch auf eine Fehlermöglichkeit unserer Rechnungen hinweisen, die wahrscheinlich die Genauigkeit obiger Rechnungen am stärksten beeinflußt. Das ist die angenäherte Gültigkeit der Nebenbedingung (8d). Wegen der Ungültigkeit von (8d) — welche voraussetzt, daß keine Temperaturerhöhung an den Grenzen der Fehlerstelle (in den Punkten $l = l_0 \pm l_1$) stattfindet — sind selbstverständlich die so berechneten Werte der Temperaturverteilung desto ungenauer, je näher der betreffende Punkt zur Grenze $l = l_0 \pm l_1$ liegt, und sind die Werte für die mittleren Teile am genauesten. Man darf eben deshalb die vorigen Rechnungen eher für die Bestimmung der maximalen Temperaturerhöhung (τ_0), als für die ganze Temperaturverteilung benutzen.

Wir wollen in der Zukunft den Fehler, der durch die angenäherte Gültigkeit der Nebenbedingung (8d) verursacht wird, genauer abschätzen, und werden unsere Rechnungen frei von dieser Fehlermöglichkeit durchzuführen versuchen.

Zur Struktur der zweiten positiven Stickstoffgruppe.

Von **Arnold Guntsch** in Stockholm.

(Eingegangen am 9. September 1933.)

Es wurden 18 Banden der zweiten positiven Stickstoffgruppe analysiert. Das Termschema und die Rotationskonstanten der entsprechenden Zustände wurden gegeben, wobei der Endzustand 8 der letzte war. Die nach der Theorie in einem $^3\Pi - {}^3\Pi$-Übergang zu erwartenden Q-Zweige wurden gefunden in drei Banden. Störungen im Anfangszustand 1 werden angegeben.

In einer neulich erschienenen Arbeit[1]) von Coster, Brons und van der Ziel ist eine Analyse ausgeführt worden, welche sich mit dem Bandenspektrum der zweiten positiven Stickstoffgruppe befaßt und sechs Banden umfaßt. Selbst habe ich mich, mit Ausnahme einiger durch die Umstände hervorgerufenen Unterbrechungen, seit zwei Jahren mit dem Studium dieses Bandensystems beschäftigt, wobei ich 18 Banden dieses Systems analysiert und noch etliche andere photographiert habe. Da ich aber in der Veröffentlichung überholt bin, ist es meine Absicht, mich nur über das obengenannte Spektrum zu äußern, insofern, als meine Untersuchungen über diejenigen von Coster, Brons und van der Ziel hinausgehen.

Die Aufnahmen der Banden sind in der dritten Ordnung des Konkavgitters (Dispersion 0,65 Å/mm) des hiesigen Instituts ausgeführt worden. Die Entladungsrohre aus Quarz wurden bei einigen Aufnahmen von einem Gleichstromgenerator, der eine Spannung von 3000 Volt und eine Stromstärke von 1 Amp. lieferte und bei den übrigen Aufnahmen von einem Wechselstromtransformator, der 5000 Volt und eine Stromstärke von 0,8 Amp., lieferte, gespeist. Die Expositionszeit dauerte dabei von 2 bis 7 Stunden.

In Tabelle 1 ist die Analyse der 0—0-Bande λ 3371 zusammengestellt. Hier wie in dem folgenden verwende ich die von Coster angegebenen Bezeichnungen. Entsprechende Tabellen sind ja zwar früher gegeben[2]), aber teils machen meine Messungen Anspruch auf eine bedeutend stärkere Intensität, weshalb in den P- und R-Zweigen vorhandene Lücken ausgefüllt werden konnten, teils sind diese Angaben für die später zu besprechenden Q-Zweige notwendig. Die Kombinationsdifferenzen der Bande lasse ich aus,

---

[1]) D. Coster, F. Brons u. A. van der Ziel, ZS. f. Phys. **84**, 304, 1933.

[2]) P. Zeit, ZS. f. wiss. Phot. **21**, 1, 1921.; D. Coster, F. Brons u. A. van der Ziel, l. c.

da ja diese gegebenenfalls leicht zu errechnen sind. Die Analyse der Bande stimmt mit den früheren ausgeführten gut überein, die Unterschiede dürften auf die schwächere Intensität bei früheren Verfassern zurückzuführen sein.

In der Tabelle 2 sind jetzt die Termwerte von sämtlichen Anfangszuständen und von neun Endzuständen gegeben. Die Form eines Termschemas ist gewählt worden, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden und gleichzeitig eine überschauliche und konzentrierte Darstellung der neuen Daten zu geben. Da ja die Q-Zweige der 0—0-Bande aufgefunden sind, konnten bei der Berechnung des Termschemas die Systeme der geraden und ungeraden Rotationszustände relativ zu einander festgelegt werden. Was den $^3\Pi_0$-Zustand betrifft, ist der Mittelwert der beiden durch die Λ-Aufspaltung erhaltenen Komponenten gegeben. Die 4—9-Bande λ 4356 ist zwar auch von mir photographiert worden, aber, da diese Bande zu dicht an der 0—4-Bande λ 4344 liegt, zeigte sich eine Analyse als zu unsicher.

Tabelle 3 gibt die Rotationskonstanten der untersuchten Zustände. Wie zu ersehen ist, waren die D-Werte alle sehr klein, wurden aber mit steigender Kernschwingungszahl größer.

In Tabelle 4 sind die Nullinien der von mir analysierten Banden gegeben. Die mit * gekennzeichneten Zahlen sind die Nullinien, die mit Hilfe der von Coster gegebenen Nullinienformel berechnet sind. Wie zu ersehen ist, zeigt sich gute Übereinstimmung.

In einem $^3\Pi - {}^3\Pi$-Übergang, wie er in diesem Fall vorhanden ist, sind nach der Theorie auch Q-Zweige zu erwarten. Da in diesem Übergang der Fall a bis zu ziemlich hohen Rotationsquantenzahlen noch vorhanden ist, wären nach Mulliken[1]) zwei Q-Zweige von schwacher Intensität zu erwarten. Aus den Frequenzen der Bande ist ja die Lage der Q-Zweige leicht zu berechnen. In der Tat zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und wirklich aufgefundenen Q-Linien. Q-Zweige wurden sowohl in der 0—0-Bande (Tabelle 5) wie auch in der 0—1- (Tabelle 6) und in der 0—2-Bande (Tabelle 7) vorgefunden. In der 0—0-Bande wurden sowohl der Q_1- und der Q_2-Zweig gefunden, während in den beiden anderen Banden nur der Q_2-Zweig einwandfrei identifiziert werden konnte. In der 0—1-Bande stimmten die Differenzen und die Lage der Linien ν = 27967,97, 27980,43, 27984,04, 27987,98 und in der 0—2-Bande die Linien ν = 26297,88, 26301,96, 26304,92, 26309,40, mit der Lage der entsprechenden Q_1-Zweige überein, der weitere Gang der Zweige aber war wegen Überlagerungen

[1]) R. S. Mulliken, Rev. of mod. Phys. **3**, 89, 1931.

Tabelle 1a. 0—0-Bande. λ 3371.

J	$\Pi_1 \rightarrow \Pi_1$		$\Pi_2 \rightarrow \Pi_2$	
	R_1-Zweig	P_1-Zweig	R_2-Zweig	P_2-Zweig
0				
1	29678 88			
2	682,55	29664,79	29681,10	
3	687,26	662,45	686,52	29658,45
4	692,30	660,13	692,30	656,40
5	697,95	658 45	697,95	654,72
6	703,62	656,88	704,95	653,88
7	709,71	655,54	711,86	652,77
8	716.16	655 12	719,10	652,48
9	723,55	655,12	726,68	652,48
10	730,80	655,12	734,66	653,00
11	738,67	655,54	742,95	653,88
12	746 70	656,40	751,26	655,12
13	755 39	657,72	760,65	656,88
14	764,11	659 23	770,01	658,77
15	773,43	661,25	779,80	661,25
16	782,99	663,57	789,87	664,00
17	793,04	666,37	800,35	667,17
18	803,33	669,46	811,15	670,70
19	814,12	673,00	822,36	674,61
20	825,15	676,80	833,90	678,88
21	836,65	681,10	845,75	683,51
22	848,34	685,59	858,03	688,52
23	860,65	690,70	871,07	694,29
24	873,21	696,04	883,64	699,72
25	886,12	701,88	897,03	705,88
26	899,42	707,98	910,73	712,43
27	913,09	714,44	924,82	719,30
28	927,06	721,27	939,24	726,26
29	941,51	728,50	954,14	734,26
30	956,23	736,12	969,20	742,28
31	971,42	744,09	984,83	750,68
32	986,90	752,47	30000,68	759,41
33	30002,87	761,27	016,87	768,58
34	018,93	771,03	033,52	778,12
35	035,53	779,80	050,47	788,03
36	052,25	790,83	067,85	798,28
37	069,76	800,35		

Tabelle 1b. 0—0-Bande. λ 3371. $\Pi_0 \rightarrow \Pi_0$.

J	R_0-Zweig		P_0-Zweig	
0		29667,95		
1		681,53		29671,58
2	29685,59	685,41	29669,02	668,83
3		689,56	666,83	666,37
4	694,29	693,94	664,38	664,00
5	699,17	698,87	662,45	662,25
6	704,32	704,04	660,89	660,40
7	709,94	709,71	659,64	659,23

J	R_0-Zweig		P_0-Zweig	
8	29715,93	29715,63	29658,77	29658,45
9	722,31	722,00	657,94	657,72
10	728,99	728,50	657,94	657,37
11	736,12	735,78	657,94	657,72
12	743,71	743,26	658,45	658,17
13	751,62	751,26	659,64	659,23
14	759,69	759,41	660,40	660,13
15	768,32	768,05	661,90	661,76
16	777,35	777,05	665,00	663,57
17	786,67	786,59	666,37	665,98
18	796,59	796,26	669,02	668,64
19	806,75	806,46	672,02	671,58
20	817,24	817,00	675,27	675,02
21	828,22	827,95	679,32	678,88
22	839,52	839,42	683,19	683,01
23	851,21	850,91	687,80	687,54
24	863,21	862,96	692,72	692,30
25	875,69	875,43	697,95	697,79
26	888,53	888,23	703,62	703,38
27	901,70	901,45	709,71	709,44
28	915,29	915,03	716,39	716,16
29	929,17	928,93	722,97	722,71
30	943,57	943,28	730,12	729,86
31	958,19	957,93	737,72	737,47
32	973,27	973,00	745,64	745,38
33	988,66	988,36	754,00	753,76
34	30004,47	30004,17	762,66	762,43
35	020,64	020,35	771,79	771,42
36	037,17	036,84	781,27	780,95
37	054,04	053,74	791,09	790,83
38	071,29	071,01	801,40	801,08

Tabelle 2a. Termwerte des Anfangszustandes 0.

J	$F_0'(J)$	$F_1'(J)$	$F_2'(J)$	J	$F_0'(J)$	$F_1'(J)$	$F_2'(J)$
2	29685,0	29682,8	29678,9	20	30391,5	30429,6	30475,8
3	694,9	694,1	691,2	21	464.1	505,5	555,2
4	708,0	706,8	707,0	22	540,4	585,2	638,1
5	724,8	725,2	727,1	23	620,5	668,2	724,7
6	744,7	746,3	750,2	24	703,9	755,1	814,9
7	768,4	772,0	778,2	25	791,1	845,4	908,6
8	795,1	800,4	809,3	26	881,5	939,4	31006,0
9	825,5	833,0	844,8	27	975,9	31036,8	107,0
10	859,5	868,9	883,5	28	31073,5	138,0	211,5
11	896,7	908,7	926,5	29	174,8	242,6	319,9
12	937,6	952,0	972,6	30	279,7	351,0	431,4
13	981,8	999,0	30022,6	31	388,2	462,7	546,8
14	30029,6	30049,7	076,4	32	500,2	578,4	665,6
15	081,1	103,8	133,8	33	615,8	697,2	788,1
16	136,0	161,8	194,9	34	734,8	820,0	906,8
17	194,5	223,3	259,7	35	857,6	945,1	32043,5
18	256,4	288,5	328,1	36	983,7	32075,7	162,2
19	322,1	357,1	400,2	37	32113,5	206,5	313,1

Tabelle 2b.
Termwerte des Anfangszustandes 1.

J	$F_0'(J)$	$F_1'(J)$	$F_2'(J)$	J	$F_0'(J)$	$F_1'(J)$	$F_2'(J)$
1		31670,0		16	32125,3	32150,6	32182,7
2		676,1	31670,4	17	183,5	211,7	246,7
3		686,9	683,4	18	244,5	275,6	314,3
4		700,7	699,6	19	309,7	343,5	385,4
5		718,9	719,9	20	377,7	415,1	460,2
6		739,9	743,2	21	449,8	490,0	538,7
7		765,3	770,8	22	524,8	568,7	620,6
8		793,4	801,7	23	604,3	650,9	706,1
9	31818,9	825,5	836,7	24	686,5	736,6	795,1
10	852,2	861,2	875,0	25	772,8	825,7	887,8
11	889,2	900,6	917,3	26	862,0	918,7	983,9
12	929,4	943,4	962,9	27	955,4	33014,9	33083,7
13	973,1	989,7	32012,2	28	33051,7	114,9	186,9
14	32020,4	32039,8	065,6	29	152,4	218,3	294,0
15	071,2	093,2	122,4				

Tabelle 2c.
Termwerte des Anfangszustandes 2.

J	$F_0'(J)$	$F_1'(J)$	$F_2'(J)$	J	$F_0'(J)$	$F_1'(J)$	$F_2'(J)$
2			33611,7	14	33957,3	33975,6	34000,2
3		33628,2	623,8	15	34007,5	34028,4	056,2
4		642,4	638,9	16	060,7	084,6	115,8
5		659,8	659,2	17	117,6	144,5	179,0
6		680,3	682,3	18	178,1	208,2	245,3
7		704,9	709,9	19	241,6	275,0	315,8
8		733,0	739,9	20	309,5	345,4	389,6
9		764,6	774,5	21	380,1	419,5	466,8
10	33792,6	799,9	812,3	22	454,8	497,1	547,6
11	828,0	838,5	854,1	23	532,8	578,0	631,9
12	868,2	880,9	899,0	24	614,3	662,6	719,8
13	910,4	926,4	947,8	25	699,1	750,7	811,2

Tabelle 2d.
Termwerte des Anfangszustandes 3.

J	$F_0'(J)$	$F_1'(J)$	$F_2'(J)$	J	$F_0'(J)$	$F_1'(J)$	$F_2'(J)$
5		35532,6	35531,6	14	35826,5	35843,5	35867,4
6	35552,9	552,6	554,0	15	876,3	895,2	922,5
7	576,5	577,3	581,5	16	928,4	950,5	980,7
8	601,7	604,6	611,2	17	984,8	36009,7	36043,2
9	631,2	635,9	645,9	18	36044,5	072,0	108,2
10	663,4	670,2	682,5	19	107,4	138,1	177,4
11	699,2	708,1	723,7	20	173,4	207,4	249,6
12	738,3	749,9	768,0	21	242,8	280,2	326,0
13	780,6	794,6	815,9	22	315,9	356,5	

Tabelle 2e
Termwerte des Anfangszustandes 4.

J	$F_0'(J)$	$F_1'(J)$	$F_2'(J)$	J	$F_0'(J)$	$F_1'(J)$	$F_2'(J)$
6		37331,8	37331,9	17	37755,4	37778,6	37809,1
7		355,7	358,1	18	813,5	839,3	873,1
8		382,5	387,4	19	874,6	903,6	940,9
9		413,5	420,6	20	939,3	971,4	38011,4
10		447,5	456,8	21	38007,4	38042,2	085,5
11	37477,4	484,6	497,0	22	078,8	116,7	163,0
12	514,8	525,2	540,2	23	153,4	194,5	243,9
13	556,3	568,9	587,1	24	231,4	275,4	327,9
14	600,9	616,1	637,6	25	312,8	359,7	415,2
15	649,1	666,4	691,3	26	396,9	447,6	506,3
16	701,0	720,8	74[illegible]7	27	485,1	538,3	599,6

Tabelle 2f.
Termwerte des Endzustandes 0.

J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$	J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$
0	0			19	584,8	615,5	653,5
1	3,3	4,0		20	647,0	680,3	721,3
2	9,4	11,5	10,1	21	712,4	748,5	792,3
3	18,4	19,5	20,5	22	781,0	819,9	866,7
4	30,7	32,9	34,8	23	852,8	894,5	943,8
5	45,7	48,3	52,3	24	928,0	972,2	1025,0
6	64,2	68,3	73,2	25	1006,0	1053,3	109,0
7	85,3	90,7	97,5	26	087,6	137,4	196,2
8	109,8	116,8	125,7	27	172,0	224,9	286,7
9	137,3	145,3	156,8	28	259,7	315,6	380,7
10	167,9	177,9	191,8	29	350,7	409,5	477,3
11	201,6	213,3	229,6	30	444,8	506,5	577,6
12	238,3	252,3	271,3	31	542,2	606,9	680,7
13	278,2	294,3	315,7	32	642,8	710,3	788,0
14	321,6	339,7	363,8	33	746,2	817,2	897,0
15	367,8	388,4	415,1	34	853,3	926,1	2010,1
16	417,3	440,3	469,8	35	963,2	2040,3	125,8
17	469,8	495,5	527,7	36	2076,6	154,2	245,3
18	525,7	553,8	589,0				

Tabelle 2g.
Termwerte des Endzustandes 1.

J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$	J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$
1		1711,0		9		1848,9	1860,1
2		717,0	1714,1	10		881,1	894,6
3		725,0	724,9	11	1904,9	916,0	932,0
4		737,6	739,1	12	942,5	954,6	972,9
5		752,9	756,1	13	981,9	996,2	2017,1
6		772,7	777,4	14	2023,7	2041,0	064,7
7		794,5	801,4	15	068,9	089,1	115,4
8		820,3	829,3	16	117,5	140,4	169,5

J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$	J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$
17	2170,2	2195,0	2226,7	24	2622,9	2666,4	2718,3
18	225,2	252,7	287,3	25	700,1	746,6	801,4
19	283,5	313,7	351,1	26	780,7	829,8	887,6
20	345,0	377,9	418,1	27	864,2	916,3	977,1
21	409,8	445,3	488,3	28	951,1	3005,9	3069,9
22	477,6	515,7	561,8	29	3040,9	098,8	165,5
23	548,6	589,6	638,5				

Tabelle 2h.

Termwerte des Endzustandes 2.

J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$	J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$
1		3385,0		16	3789,8	3811,9	3840,4
2	3397,2	391,7	3387,1	17	841,2	865,8	897,0
3	405,4	400,5	398,4	18	896,0	922,8	956,8
4	416,3	413,6	413,4	19	953,6	983,2	4019,8
5	430,4	428,9	431,1	20	4014,4	4046,5	086,1
6	447,3	448,4	452,7	21	078,3	113,1	155,5
7	467,2	469,9	476,6	22	145,4	183,0	228,1
8	490,9	495,5	504,2	23	215,6	255,8	303,9
9	517,5	523,7	534,6	24	289,0	331,8	382,9
10	546,3	555,3	568,8	25	365,3	411,0	464,9
11	578,8	590,0	605,7	26	445,1	493,3	550,1
12	615,0	628,1	646,1	27	528,1	578,8	638,6
13	653,9	669,3	689,8	28	614,0	667,4	730,4
14	696,0	713,3	736,8	29		759,1	824,9
15	741,3	761,2	787,0				

Tabelle 2i.

Termwerte des Endzustandes 3.

J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$	J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$
1		5034,8		16	5432,9	5454,5	5482,5
2	5040,9	040,8	5037,2	17	483,7	507,8	538,4
3	049,1	048,7	048,0	18	537,6	564,2	597,5
4	060,2	060,9	062,3	19	594,9	623,8	659,8
5	074,1	075,7	079,1	20	654,9	686,3	725,3
6	091,6	095,1	099,8	21	718,2	752,3	793,9
7	111,5	116,1	122,9	22	784,4	821,1	865,7
8	135,4	141,8	150,3	23	854,0	893,2	940,5
9	162,0	169,6	180,3	24	926,2	968,4	6018,6
10	191,9	200,9	214,1	25	6001,8	6046,7	099,7
11	224,7	235,2	250,5	26	080,5	127,9	184,0
12	259,7	272,9	290,6	27	162,2	212,4	271,4
13	298,7	313,5	333,7	28	247,2	300,0	361,9
14	340,3	357,4	380,1	29	334,9	390,8	
15	385,1	404,4	429,7				

Tabelle 2j.

Termwerte des Endzustandes 4.

J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$	J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$
2			6655,1	16	7046,5	7067,6	7095,2
3			665,6	17	097,5	120,3	150,4
4	6681,9		679,9	18	150,1	176,1	208,8
5	696,8		696,7	19	206,7	234,9	270,4
6	714,8		717,2	20	265,9	296,8	335,1
7	734,9		740,1	21	328,6	361,9	402,8
8	756,4		767,0	22	393,3	430,0	473,7
9	781,8	6787,3	796,6	23	463,4	501,2	547,7
10	808,9	818,2	830,0	24	534,3	575,5	624,9
11	841,5	852,3	866,0	25	608,9	652,8	705,0
12	875,4	889,1	905,1	26	686,6	733,2	788,2
13	913,9	929,3	948,0	27	767,0	816,7	874,6
14	954,9	972,3	994,0	28	850,2	903,1	964,1
15	999,2	7018,2	7042,9	29	937,9	992,8	8055,9

Tabelle 2k.

Termwerte des Endzustandes 5.

J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$	J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$
5			8285,1	17	8681,1	8704,2	8733,6
6			305,3	18	734,1	759,2	791,4
7			328,3	19	789,9	817,3	852,1
8	8340,8	8347,2	354,5	20	848,5	878,7	916,0
9	366,7	373,9	384,2	21	909,8	942,9	983,1
10	395,9	404,7	415,8	22	975,2	9010,1	9053,1
11	427,5	438,2	452,6	23	9042,5	080,4	126,2
12	462,7	474,9	491,8	24	113,6	153,6	202,3
13	500,3	514,6	533,8	25	187,2	230,2	281,5
14	540,8	557,3	579,2	26	264,1	309,5	363,7
15	584,6	603,4	627,4	27	343,7	392,1	448,9
16	631,6	651,9	679,2	28	426,6	477,5	537,3

Tabelle 2l.

Termwerte des Endzustandes 6.

J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$	J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$
3		9816,4		15	10143,6	10158,4	10180,8
4		827,2		16	189,6	207,3	231,9
5		843,2	9843,8	17	238,1	258,6	286,1
6		861,1	864,3	18	289,5	313,0	344,3
7		881,8	885,2	19	343,0	370,4	403,8
8		906,0	911,3	20	401,0	430,8	467,7
9		933,1	939,9	21	462,1	494,2	533,8
10		963,0	972,5	22	525,9	560,7	603,0
11		996,6	10007,4	23	593,3	630,3	675,1
12	10023,2	10032,6	046,5	24	663,1	702,7	750,4
13	061,1	071,8	087,9	25	735,6	778,2	828,6
14	100,7	113,9	132,9	26	811,8	856,8	909,8

Tabelle 2 m. Termwerte des Endzustandes 7.

J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$	J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$
2		11338,3		12	11552.2	11560,9	11574,3
3		347,4		13	589,0	598,6	616,0
4		359,0		14	628,0	640,8	659,8
5		373,8		15	670,0	685,5	707,6
6		391,3		16	715,5	733,2	757,9
7		411,7	11414,2	17	763,3	784,1	811,5
8		435,5	440,2	18	814,1	837,6	868,7
9		462,2	468,9	19	869,3	894,3	927,6
10		492,2	501,4	20	924,5	953,9	990,1
11	11519,2	524,8	536,2	21	984,9	12016,7	12056,2

Tabelle 2n. Termwerte des Endzustandes 8.

J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$	J	$F_0''(J)$	$F_1''(J)$	$F_2''(J)$
8		12938,1	12943,9	15	13172,1	13185,7	13207,0
9		964,0	971,6	16	217,0	233,3	257,0
10		993,7	13003,7	17	264,3	283,4	309,7
11	13021,3	13026,7	038,2	18	314,7	336,9	365,0
12	053,4	061,7	076,2	19	369,0	393,3	422,9
13	090,5	100,2	117,2	20	426.0	452,4	486.1
14	130,0	142.1	160.4				

Tabelle 3. Rotationskonstanten.

v	B'	$-D' \cdot 10^4$	B''	$-D'' \cdot 10^4$
0	1,813	0	1,625	0
1	1,789	0,01	1,610	0
2	1,764	0,02	1,589	0,02
3	1,738	0,04	1,571	0,02
4	1,701	0,11	1,551	0,02
5	—	—	1,531	0,02
6	—	—	1,514	0,02
7	—	—	1,494	0,04
8	—	—	1,482	0,11

Tabelle 4. Nullinien.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	29 670,4	27 965,4	26 290,4	24641,9	23026				
	29 670,6*	27 965,4*	26 289,2*	24641,9*	23027				
1			28 284,2	26635,7	25017	23428			
			28 283,4*	26636,8*	25017*	23428*			
2				28575,0	26957		23808	22277	
				28577,0*	26958*		23809*	22277*	
3						27242		24150	22647
						27243*		24151*	22648*
4							27460		24427
							27464*		24429*

Tabelle 5a. Q_1-Zweig der 0—0-Bande.

J	$Q_1(J)$	$R_1(J) - Q_1(J)$	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	J	$Q_1(J)$	$R_1(J) - Q_1(J)$	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$
3	29673,00	14,26	14,09	12	29699,72	46,98	47,23
4	674,22	18,08	17,98	13	704,95	50,44	50,48
5	676,43	21,52	21,58	14	709,71	54,40	54,38
6	678,46	25,16	25,17	15	715,63	57,80	57,70
7	680,71	29,00	29,00	16	721,27	61,72	61,70
8	684,12	32,04	32,14	17	728,07	64,97	64,80
9	687,26	36,29	36,13	18	734,26	69,07	68,96
10	691,25	39,55	39,54	19	741,96		
11	695,08	43,59	43,32				

Tabelle 5b. Q_2-Zweig der 0—0-Bande.

J	$Q_2(J)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	$Q_2(J+1) - P_2(J+1)$	J	$Q_2(J)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	$Q_2(J+1) - P_2(J+1)$
3	29670,70	15,82	15,93	13	29706,81	53,84	53,66
4	672,33	19,97	19,89	14	712,43	57,58	57,51
5	674,61	23,34	23,39	15	718,76	61,04	61,22
6	677,27	27,68	27,39	16	725,22	64,65	64,49
7	680,16	31,70	31,64	17	731,66	68,69	68,55
8	684,12	34,98	35,06	18	739,25	71,90	72,09
9	687,54	39,14	38,96	19	746,70	75,66	75,58
10	691,96	42,70	42,57	20	754,46	79,44	79,63
11	696,45	46,50	46,33	21	763,14	82,61	82,51
12	701,45	49,81	49,93	22	771,03		

Tabelle 6. Q_2-Zweig der 0—1-Bande.

J	$Q_2(J)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	$Q_2(J+1) - P_2(J+1)$	J	$Q_2(J)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	$Q_2(J+1) - P_2(J+1)$
3	28966,11	15,95	16,28	10	28988,84	42,99	42,80
4	968,53	19,45	19,50	11	994,26	46,38	46,41
5	970,58	23,40	23,53	12	999,96	49,76	49,99
6	973,30	27,44	27,22	13	29005,43	53,87	54,02
7	976,03	31,91	31,62	14	011,96	57,24	57,39
8	980,43	35,10	35,47	15	018,61		
9	984,72	38,75	38,69				

Tabelle 7. Q_2-Zweig der 0—2-Bande.

J	$Q_2(J)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	$Q_2(J+1) - P_2(J+1)$	J	$Q_2(J)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	$Q_2(J+1) - P_2(J+1)$
3	26292,45	16,17	16,33	7	26301,25	31,46	31,80
4	294,13	19,56	19,64	8	305,69	35,00	35,10
5	295,63	23,49	23,46	9	309,82		
6	297,88	28,03	27,69				

schwer zu verfolgen. Die Intensität der Q-Zweige im Verhältnis zu den R- und P-Zweigen waren mit der Theorie übereinstimmend, indem die Q-Zweige, außer natürlich in den Fällen, wo Überlagerung vorhanden war, sehr schwach waren. Daß der Q_1-Zweig schwächer als der Q_2-Zweig zu erwarten ist, dürfte wohl mit der Tatsache übereinstimmen, daß dieser erstere Zweig in der 0—0-Bande kürzer ist, während dieser Zweig in den beiden anderen Banden kaum zu finden war. Störungen waren innerhalb der Q-Zweige nicht zu finden.

Was die von Coster untersuchten Störungen in den Anfangszuständen 2 und 3 betrifft, stimmen seine Beobachtungen mit den meinen überein. Die Störungen in dem Anfangszustand 4 habe ich in den von mir analysierten Banden λ 3642 und 4094 nicht untersuchen können, da diese Banden bei niedrigeren Rotationsquantenzahlen, als die Störungen eintreten, abklingen. Im Anfangszustand 1 möchte ich aber zwei Störungen als Realität betrachten, im Gegensatz zu Coster. Die Störungen sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8.

Störungen des Anfangszustandes 1.

	λ 3536	λ 3755
Anomale Dublettaufspaltung	R_0 (22) 2,51 cm P_0 (24) 2,38 „	R_0 (22) 2,57 cm P_0 (24) 2,57 „
Anomale Aufspaltung, drei Linien statt zwei. Die Ziffern geben die Größe der beiden Aufspaltungen an	R_0 (20) 0,53 cm 0,43 „ P_0 (22) nicht angebbar auf Grund der Anhäufung der Linien umher	R_0 (20) 0,38 cm 0,46 „ P_0 (22) 0,42 „ 0,37 „

	λ 3998	λ 4269
Anomale Dublettaufspaltung	R_0 (22) 2,57 cm P_0 (24) 2,74 „	R_0 (22) 2,73 cm P_0 (24) Komponente fehlt, schwache Bande
Anomale Aufspaltung, drei Linien statt zwei. Die Ziffern geben die Größe der beiden Aufspaltungen an	R_0 (20) 0,50 cm 0,40 „ P_0 (22) 0,47 „ 0,35 „	Zwei Komponenten fehlen Schwache Bande

Coster hat auch eine quantenmechanische Berechnung über den Intensitätsverlauf der Banden ausgeführt und gibt in einer Tabelle die berechnete relative Intensität einiger Schwingungsübergänge an. In einem Punkt aber scheint hier die berechnete Intensität mit der wirklich beob-

achteten nicht übereinzustimmen. Coster gibt nämlich an, daß die 4—4-Bande 3,9mal stärker als die 3—3-Bande zu erwarten wäre. Sowohl auf der von Coster veröffentlichten Photographie, wie auch auf hier aufgenommenen Übersichtsplatten ist deutlich zu sehen, daß der Intensitätsunterschied entschieden nicht so groß ist. Da ja die Übereinstimmung sonst so gut ist, ist dies Verhalten auffallend. Eine Deutung hierfür wäre, daß, weil die 4—4-Bande sich bei der Prädissoziationsgrenze befindet, die Moleküle, besonders für die höheren Rotationsquantenzahlen, ins kontinuierliche Spektrum entweichen, wodurch die Gesamtintensität der Bande geschwächt wird.

Zuletzt möchte ich Herrn Prof. E. Hulthén, der mir nicht nur die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, sondern mir auch in der bereitwilligsten Weise beigestanden hat, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität.

Bemerkung zu der Arbeit von A. D. Goldhammer[1]): „Über den Einfluß von oberflächlichen Ladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlecht leitenden Substanzen".

Von **F. Seidl** in Wien.

(Eingegangen am 28. August 1933.)

Es sei hiermit darauf aufmerksam gemacht, daß ich in Gemeinschaft mit W. Millner, M. Schestag und Schön Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen Bernsteinsorten unter Berücksichtigung der Elektrodenanordnung, der Elektrodenart, sowie der Konstruktion des Gefäßes, in dem das zu messende Präparat eingespannt wird, durchführe. Oberflächenleitfähigkeit und Volumenleitfähigkeit werden im Vakuum und bei verschiedenen Temperaturen untersucht, um die Ursachen der von mir[2]) gefundenen Umkehr der Stromrichtung feststellen zu können. Auch werden die Einflüsse verschiedener Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials auf die Leitfähigkeit geprüft. Da die Elektroden durch Kathodenzerstäubung angebracht werden, lagen finanzielle und technische Schwierigkeiten vor, welche die Vollendung dieser Arbeiten verzögern.

Die bisherigen Versuchsresultate stehen in Übereinstimmung mit denen von A. D. Goldhammer.

---

[1]) A. D. Goldhammer, ZS. f. Phys. **84**, 212, 1933.
[2]) F. Seidl, ZS. f. Phys. **76**, 565, 1932.

Zur Funkenverzögerung [1]).

Von **Fritz Bath** in Königsberg.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1933.)

Es wurde eine rein automatische Apparatur entwickelt. Die Funkenverzögerung wurde bei Atmosphärendruck unter verschiedener Ionisation in CO_2, N_2, H_2 gemessen. Will man die FStr, ähnlich dem Zählrohr, zur Messung aktiver Strahlung benutzen, so ist auf folgendes zu achten: 1. Die Kathode muß poliert und sauber sein. 2. Der Zerstörung der Kathode durch Funken muß vorgebeugt werden, was hier durch eine „rotierende Kathode" geschah. 3. Die „Nachwirkung" muß durch eine Pause nach jedem Funken vermieden werden. 4. Das Meßgas muß frei von radioaktiven Bestandteilen sein. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln wurde das von Zuber gefundene Gesetz, daß die FZ proportional der Ionisation ist, für extrem schwache Strahlung erweitert. Jedoch blieb noch eine „Restwirkung" übrig, die bei N_2 und H_2 mit der Zeit stark veränderlich, bei CO_2 eben erkennbar ist. Bei extrem schwacher Strahlung gilt infolgedessen die von v. Laue aufgestellte Beziehung nur bei CO_2, nicht bei N_2 und H_2. Der Anteil der Volumenionisation an der Funkenbildung im Vergleich zur Oberflächenionisation steigt von H_2 über N_2 zu CO_2. Hinter 7 cm Blei betrug die mVZ in CO_2 bei dem FP 3100 Volt und 1000 Volt Überspannung 20 Minuten, das ist das Maximum für die benutzte Anordnung und die gegebenen Spannungen.

Verzeichnis der Abkürzungen.

VZ	= Verzögerungszeit.	FR	= Funkenraum.
mVZ	= mittlere VZ.	FF	= Funkenfläche.
FZ	= Funkenzahl.	FStr	= Funkenstrecke.
mFZ	= mittlere FZ.	UV	= Ultraviolett.
F/h	= Funken pro Stunde.	U	= „Umgebungsstrahlung".
FP	= Funkenpotential (V_0).	Ra	= Radium.
V	= angelegte Spannung.	R	= Restwirkung unbekannter Art.
δV	= Überspannung $= V - V_0$.	Ra E	= Radiumeinheiten.

1. Einleitung. Die Theorie des Eintritts des elektrischen Funkendurchschlags ist von Townsend [2]) begründet worden und von Rogowski [3]), v. Hippel und Franck [4]), Kapzov [5]) und anderen weiterentwickelt worden. Ohne daß wir über die Einzelheiten der Theorien zu diskutieren brauchen, können wir als sicher hinnehmen, daß der eigentliche Durchbruchsvorgang erst beginnt, wenn ein oder einige Elektronen bzw. Ionen an der Kathoden-

[1]) Siehe auch F. Bath u. W. Kaufmann, Naturwissensch. **20**, 87, 1932.
[2]) J. S. Townsend, Handbuch der Radiologie.
[3]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **16**, 496, 1926.
[4]) A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929.
[5]) N. Kapzov, ZS. f. Phys. **75**, 380, 1932.

oberfläche oder wenigstens in einer gewissen Umgebung derselben entstehen. Der eigentliche Durchbruch vollzieht sich nun in außerordentlich kurzer Zeit, nach Rogowski (a. a. O.) in 10^{-7} sec. Die Zeit vom Anlegen eines für die Entladung ausreichenden Potentials bis zum Durchbruch kann unter Umständen neun bis zehn Größenordnungen größer sein. Wir wollen sie mit „Verzögerungszeit" bezeichnen. Die ältesten Versuche[1]) über die VZ ergaben:

1. Sie ist abhängig vom Versuchsgase, dessen Druck und Feuchtigkeit, von der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode sowohl bezüglich ihrer Politur als auch ihrer chemischen Verunreinigungen. Sie ist abhängig von dem zeitlichen Abstande eines vorhergegangenen Funkens.

2. Die VZ wird stark abgekürzt durch Einbringen von Ionen in die Funkenstrecke, etwa durch Bestrahlung mit UV-Licht (Warburgs Deutung des „Hertzeffektes"), wobei nur die Kathode bestrahlt zu werden braucht.

Auf die mannigfachen Erklärungsversuche der betreffenden Verfasser soll nicht eingegangen werden, da sie durch neuere Arbeiten überholt sind.

Von solchen neueren Arbeiten müssen vor allem Zuber[2]), Braunbek[3]) und Strigel[4]) genannt werden.

Bei Zuber finden wir zum ersten Male den experimentellen Nachweis, daß die VZ eine statistisch verteilte Größe ist. Ist eine Funkenentladung erst dann möglich, wenn ein Initialion vorhanden ist, und ist die Entstehung eines solchen eine reine Zufallserscheinung, so ist auch der Durchbruchsmoment denselben Zufallsgesetzen unterworfen. Die VZ ist dann gleich der statistisch verteilten Wartezeit bis zum Auftreten eines Ereignisses von dem eine größere Anzahl statistisch über einen größeren Zeitraum verteilt ist.

M. v. Laue[5]) hat auf Grund einer Wahrscheinlichkeitsbetrachtung eine für das Experiment sehr bequeme Beziehung aufgestellt, nämlich

$$\ln n_t^{\infty} = -p\beta t. \tag{1}$$

Es bedeuten: n_t^{∞} die relative Anzahl von VZ (aus einer großen Menge), die in das Größenintervall von t bis ∞ fallen, β die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung eines Elektrons oder Ions im FR in der Zeiteinheit,

[1]) A. Töpler, Pogg. Ann. **134**, 194, 1868; G. Jaumann, Wied. Ann. **55**, 656, 1895; E. Warburg, ebenda **62**, 385, 1897; **59**, 1, 1896.
[2]) K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.
[3]) W. Braunbek, ZS. f. Phys. **36**, 582, 1926.
[4]) R. Strigel, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konz. XI [2], 52, 1932.
[5]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **76**, 261, 1925.

p die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein solches Elektron bzw. Ion eine Stoßlawine erzeugt.

Die graphische Darstellung von Gleichung (1) ist eine Gerade und eignet sich deshalb besonders gut zur Nachprüfung der in der Voraussetzung enthaltenen physikalischen Annahme, daß die VZ eine statistisch verteilte Größe ist.

In seinen Versuchen findet Zuber die Beziehung (1) bestätigt. Das Versuchsgas ist mit P_2O_5 getrocknete Luft von 3 bis 4 mm Druck. Die Ionen werden von 2 mg Ra erzeugt. Die dabei gemessenen mVZ betragen etwa 2 sec.

Zuber findet ferner, daß die mVZ proportional dem Quadrat des Abstandes des Ra-Präparats ist. Anders ausgedrückt: Die FZ pro Zeiteinheit ist proportional der Zahl der pro Zeiteinheit im FR erzeugten Ionen.

Wie schon oben angedeutet, besteht kurze Zeit nach einem Funken für die Ausbildung des folgenden Funkens eine größere Wahrscheinlichkeit. Diesen Umstand wollen wir mit Funkennachwirkung bezeichnen. Zuber entzieht sich ihrem störenden Einfluß durch Einlegen einer Pause von 4 bis 5 sec nach jedem Funken.

Braunbek bestätigt die Zuberschen Ergebnisse für einen Druck von 74 mm bei einer Pause von 45 sec nach jedem Funken. Er findet ein Gesetz, das besagt, daß bei gegebenem Zustand der FStr und des Gases das Produkt aus mVZ, δV und Ionisation konstant ist.

Strigel erweitert die Zuberschen Ergebnisse auf Luft von Atmosphärendruck. Die FStr wird durch das diffus reflektierte Licht eines Quarzbrenners bestrahlt. Die erhaltenen mVZ sind $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec.

Für das Folgende (S. 292) sind Strigels ausführliche Messungen des dunkeln Vorstroms wichtig, aus denen hervorgeht, daß mit steigender Überspannung die Zahl der pro VZ aus der Kathode austretenden Elektronen gegen 1 strebt, daß also bereits *ein* Elektron einen Durchbruch herbeiführen kann.

Meine Aufgabe bestand bzw. gestaltete sich im Laufe der Versuche im Auffinden und Trennen der verschiedenen nach Ausschluß absichtlicher Bestrahlung die VZ noch beeinflussenden Faktoren bei Atmosphärendruck und in verschiedenen Gasen.

In Frage kamen als ionen- und damit funkenauslösend:

a) Strahlungen (radioaktive Verunreinigungen, Ultrastrahlung).
b) Feldwirkungen (autoelektronische Entladungen).
c) Chemische Reaktionen.

Dabei entstanden noch die folgenden Fragen:

d) Wieweit ist es möglich, ionenbildende und damit funkenbildende Vorgänge fernzuhalten und somit eine möglichst große VZ zu erhalten?

e) Wie lassen sich die bei N_2 und H_2 gefundenen Abweichungen von dem durch Gleichung (1) ausgedrückten Gesetz deuten?

II. Automatische Meßapparatur. Nach einigen orientierenden Vorversuchen, die im wesentlichen ältere Beobachtungen bestätigten, wurde eine automatische Meßapparatur mit Registriervorrichtung gebaut, mit deren Hilfe leicht eine große Menge an statistischem Material gesammelt werden konnte. Durch selbsttätiges Einlegen einer Pause von 1 Minute nach jedem Funken wurde die Funkennachwirkung vermieden. Die erforderliche Spannung wurde einem Wechselstrom-Hochspannungsgleichrichter entnommen. Zur Unschädlichmachung der Schwankungen des städtischen Netzes diente eine besondere Vorrichtung folgender Art (Fig. 1):

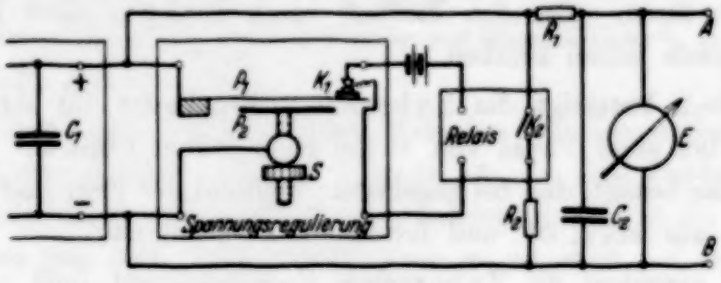

Fig. 1.

Vom Sammelkondensator C_1 des Gleichrichters führen zwei Leitungen zu den Regulatorplatten P_1 und P_2, deren Entfernung an der Schraube S geändert werden kann. P_1 ist elastisch biegsam und unterbricht bei genügender Anziehung zwischen P_1 und P_2 den von P_1 isolierten Kontakt K_1. In demselben Augenblick schließt das Relais den Kontakt K_2. Jetzt entlädt sich der Kondensator des Gleichrichters C_1 soweit, bis durch das Nachlassen der Anziehung zwischen P_1 und P_2 der Kontakt K_1 wieder geschlossen wird. Dadurch ist auch K_2 geöffnet worden und die Spannung an C_1 beginnt wieder zu steigen usf. Die bei der Regulierung auftretenden Spannungsschwankungen können bei richtiger Abstimmung zwischen dem Widerstand R_2 und der Trägheit der Schaltkontakte kurzdauernd gegenüber der VZ und klein gegenüber dem Mittelwert gehalten werden. Außerdem wirkt die Anordnung $R_1 C_2$ noch beruhigend, so daß an dem Braunschen Elektrometer E keine Spannungsschwankung beobachtet werden konnte.

In Fig. 2 ist der übrige Teil der Apparatur dargestellt. Die Punkte A und B entsprechen denen der Fig. 1. Von da aus gehen die Leitungen zu einem zweiten elektrostatischen Relais. Sobald zwischen A und B eine Spannungsdifferenz besteht, etwa V_0, ziehen sich die Platten P_1 und P_2 an und öffnen den Kontakt K_3. In dem mit „Uhr" bezeichneten Relais betätigt das Minutenrad der Uhr den Kontakt K_4. Ist K_3 offen, so steht die Uhr und K_4 ist geschlossen. Dann schaltet der Hochspannungsschalter HS bei K_5 die FStr an die Hochspannung, wobei R_3 (etwa 10^6 Ohm) ein aperiodisches Ansteigen der Spannung im Verlaufe von etwa 10^{-4} sec bewirkt. Gleichzeitig mit dem Hochspannungsschalter wird der an einer Registrierwalze laufende Schreiber *Reg* betätigt. Wenn nun ein Funke bei F übergeht, so wird zuerst der Kondensator C_2 entladen, die Platten P_1 und P_2 ziehen sich nicht mehr an, sondern schließen K_3. Nicht lange, denn C_2 wird über R_1 wieder aufgeladen. Aber der Stromstoß genügte, um K_4 zu öffnen. Jetzt setzt sich die Uhr in Bewegung, um nach 1 Minute

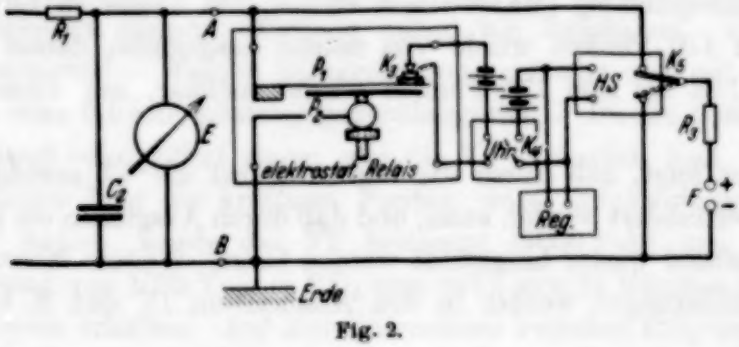

Fig. 2.

K_4 wieder zu schließen. Während dieser Minute ist die FStr durch K_5 geerdet. Das Zifferblatt zählt die Funken, wie leicht einzusehen ist.

Der Schreiber bestand aus einem Elektromagneten, der eine Glaskapillare als Schreibfeder vom Papier der Walze abhob, sobald die Spannung eingeschaltet war. Die Glaskapillare war durch einen Gummischlauch mit einem Gefäß mit Glycerintinte verbunden. Die Walze wurde durch einen netzgespeisten Synchronmotor angetrieben. Eine Schraubenspindel bewegte den Schreiber pro Umdrehung der Walze etwa 2 mm in Längsrichtung der Walze. Ist der Kontakt K_4 geöffnet (Pause), so zeichnet der Schreiber eine Strecke, deren Länge 1 Minute entspricht. Die Lücken sind VZ. Die Umdrehungszeit der Walze betrug 8 Minuten. Damit bei VZ von mehrmals 8 Minuten die Umdrehungszahl der Walze erkennbar war, unterbrach ein Kontakt an der Walze den Schreiberstrom für kurze Zeit, so daß der Schreiber bei jeder Umdrehung eine kurze Marke aufzeichnete.

Kommt es bei einer Messung nicht auf die Kenntnis der Einzelwerte an, sondern nur auf den Mittelwert, so ist der Registrierschreiber überflüssig. Man braucht nur die gesamte Meßzeit zu kennen, die Funkenzahl von der Uhr abzulesen, ebensoviel Minuten (wegen der Pausen) von der Meßzeit zu subtrahieren und den Rest durch die Funkenzahl zu dividieren. Trotzdem lief die Registrierwalze zur Kontrolle immer mit. Ein Papierbogen reichte für 24 Stunden aus.

III. Messungen in freier Zimmerluft. Orientierende Messungen in freier Zimmerluft ergaben Veränderung der VZ bei wiederholter Benutzung der gleichen Elektrodenoberfläche. Dies zeigte eine Messung mit Elektroden aus Platindraht, die elektrisch geglüht werden konnten. Durch vorheriges elektrisches Ausglühen wurden etwaige Unreinheiten wie Fett und Staub verbrannt.

Das FP war bei UV-Bestrahlung der FStr bestimmt. Die VZ war für die ersten 12 Funken unmeßbar kurz, schwankte dann vom 12. bis zum 70. unregelmäßig (Maximalwert 68 see), um wieder zu verschwinden. Nach dem 110. Funken wurde von neuem ausgeglüht, darauf waren die VZ vom 118. bis zum 176. Funken wieder meßbar, um wieder Null zu werden.

Daraus folgt, daß durch die Funken selbst die VZ sowohl vermehrt als auch vermindert werden kann, und daß durch Ausglühen ein bestimmter Anfangszustand wieder hergestellt werden kann. Weitere Messungen über zeitliche Änderungen werden in den Abschnitten IV und X besprochen.

IV. Versuche in Gasen mit Drahtelektroden. Um von den Veränderungen der Atmosphäre unabhängig zu werden, und um die Versuche auch auf andere Gase ausdehnen zu können, wurde die FStr in ein Glasgefäß eingeschlossen, das ein Quarzfenster für UV-Bestrahlung besaß und Ausglühen und Spülung der Platindrahtelektroden und Gasströmung gestattete.

Für metallische Kontakte können nach R. Holm und Mitarbeitern[1]) monomolekulare Sauerstoffschichten von Bedeutung sein. Ob die eben erwähnten Veränderungen von O_2 herrühren, wurde durch Ausglühen in O_2-freiem Stickstoff untersucht. Der Stickstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und vorher sorgfältig in alkalischer Pyrogallollösung von restlichem Sauerstoff befreit und getrocknet. In diesem Stickstoff geglüht waren die Elektroden sicher sauerstofffrei. Jedoch auch damit wurde keine Konstanz der mVZ erreicht.

[1]) R. Holm, F. Güldenpfennig, E. Holm, R. Störmer, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonz. X [4], 20, 1931.

Zufällig konnte folgende interessante Beobachtung gemacht werden: Die einige Stunden in dem Gefäß befindliche Luft gab große VZ. Wurde jedoch mit einem Gebläse frische Zimmerluft durch das Gefäß geblasen, so trat auf der Stelle Entladung ein. Diese Erscheinung war jederzeit reproduzierbar. Alte Bombenluft und alter Bombenstickstoff gaben in ruhendem und bewegtem Zustand die gleiche VZ.

Die Erklärung ist offenbar darin zu suchen, daß die Zimmerluft freie Emanation und radioaktive Niederschläge enthält, während die Radioaktivität der Bombengase bereits abgeklungen ist. Es kamen fortan nur noch Bombengase zur Verwendung. Eine Trocknung erübrigte sich, da die Bombengase unter dem hohen Druck nur einen geringen Gehalt an Feuchtigkeit haben.

Hatte sich die mVZ infolge der Einwirkung vieler Funken stark geändert, so brachte Ausglühen der Kathode allein die FStr wieder in den alten Zustand, Ausglühen der Anode dagegen nicht. Also ist die *Kathode* der empfindliche Teil der FStr. Kräftige Funken in größerer Zahl können unter Umständen dieselbe Wirkung haben wie Ausglühen. Zwei 1 mm starke Messingdrähte wurden halbkreisförmig gebogen und mit den Rundungen in etwa 0,5 mm Abstand gegenübergestellt. Da die Drähte vorher nicht gereinigt oder poliert waren, war die VZ anfänglich Null. Nachdem aber $^1/_2$ Minute lang die kräftigen Funken eines Induktoriums die FStr „formiert" hatten, wurde das FP bestimmt (3000 Volt) und mit einer Überspannung von 1000 Volt in CO_2 eine mVZ von 25 Minuten, in N_2 von 5 bis 7 Minuten erhalten. Auf den Unterschied zwischen CO_2 und N_2 wird später noch eingegangen. Dabei mußte die Polarität unbedingt eingehalten werden, da sonst die Formierung verloren ging. Eine einfache Prüfmethode der Formierung ist folgende: Nach der Formierung war es möglich, an einer parallelgeschalteten Meßfunkenstrecke in freier Luft 4 mm lange Funken zu erzeugen, während an der 0,5 mm langen formierten FStr kein einziger Funke überging. Wurde die formierte FStr aber nur einmal umgepolt, so war die Formierung verdorben und die VZ Null.

Die folgende Messung bestätigt die auch von Zuber (a. a. O.) gemachte Beobachtung, daß die mFZ proportional der Strahlungsintensität eines Ionisators oder umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes eines Ra-Präparates ist, d. h. $a^2 \cdot \text{mFZ} = \text{const}$. Solange die mFZ groß gegen die „natürliche" FZ = 13,6 ist, ist das Abstandsgesetz genügend genau erfüllt. Bestätigt sich die Annahme, daß Funken nur auftreten, sobald Ionen in die FStr gelangen, was man aus der Proportionalität der mFZ mit $1/a^2$ schließen könnte, so muß die mFZ pro Zeiteinheit ein Maß

für die Strahlungsintensität sein. Haben wir die FStr in Radiumeinheiten (RaE) geeicht, so können wir sie zur Messung anderer Strahlungen benutzen. Dann muß die „natürliche FZ" der übrigbleibenden Umgebungsstrahlung (U = Ultrastrahlung + Maueraktivität) zuzüglich einer Restwirkung (R) unbekannten Ursprungs entsprechen.

mVZ sec	Abstand a m	a^2	mFZ F/h	$a^2 \cdot$ mFZ
4,7	0,5	0,25	766	191
22,5	1,0	1,0	160	160
52,3	1,5	2,25	68,9	155
264	∞	∞	13,6	—

1 mg Radium in 1 m Entfernung möge uns eine Strahlungsintensität von 400 RaE geben[1]). Aus der Summe der Ra-Strahlung und U + R ergeben sich 160 F/h (s. oben). U + R allein erzeugt 13,6 F/h. U ist etwa gleich 5 RaE zu setzen[2]).

Es ist also wegen der Proportionalität zwischen Strahlungsintensität und mFZ

$$\frac{13{,}6}{160} = \frac{5 + \mathrm{R}}{400 + 5 + \mathrm{R}},$$

woraus sich R = 32,1 RaE[3]), also in diesem Falle ein Mehrfaches von U ergibt[4]).

Zuber (a. a. O) fand für seine stark ionisierte FStr die von v. Laue abgeleitete Beziehung $\ln n_t^{\infty} = -p\beta t$ bestätigt. Steht die FStr nur unter der Einwirkung von U + R, und ist R nicht konstant, so braucht die v. Lauesche Beziehung nicht erfüllt zu sein.

In Fig. 3 sind zwei Messungen in der von Zuber angegebenen Weise ausgewertet worden.

Wir stellen fest, daß die mVZ in N_2 viel kleiner ist als in CO_2. Die Kurve für N_2 zeigt eine systematische Abweichung, die Verteilung der VZ ist also nicht rein statistisch. In CO_2 ist dagegen die Übereinstimmung mit der Theorie sehr gut.

---

[1]) Käme der FStr eine Evesche Zahl $4{,}0 \cdot 10^9$ zu, so wäre 1 RaE = 1 Ionenpaar pro Kubikzentimeter und Sekunde. Die Evesche Zahl ist hier nicht leicht bestimmbar. Sie dürfte zwischen $4{,}0 \cdot 10^9$ und $6{,}0 \cdot 10^9$ liegen.

[2]) Im hiesigen Institut bei Ultrastrahlungsmessungen von Herrn Dr. Steinke bestimmt.

[3]) $\mathrm{R} = n \cdot$ RaE bedeutet: R erzeugt ebensoviel Funken wie eine Strahlung von n RaE in der gleichen Zeit.

[4]) Es ist anzunehmen, daß diese unbekannte Restwirkung nicht konstant ist, sondern das unbeständige Verhalten der FStr verursacht.

Für die Anomalie bei Stickstoff können zwei Gründe vermutet werden.

1. Die Größen p oder β des Wahrscheinlichkeitsproduktes [Gleichung (1)] sind auch nach 1 Minute Pause noch nicht konstant. Bei verdünntem Stickstoff ist minutenlanges Nachglimmen nach einer Funkenentladung bekannt. Metastabile Zustände, wie etwa die vorübergehende Bildung von N_3, sollen die Ursache sein. Die Lichtausstrahlung bei der Rückbildung zu normalem N_2 oder eine damit verbundene direkte Ioni-

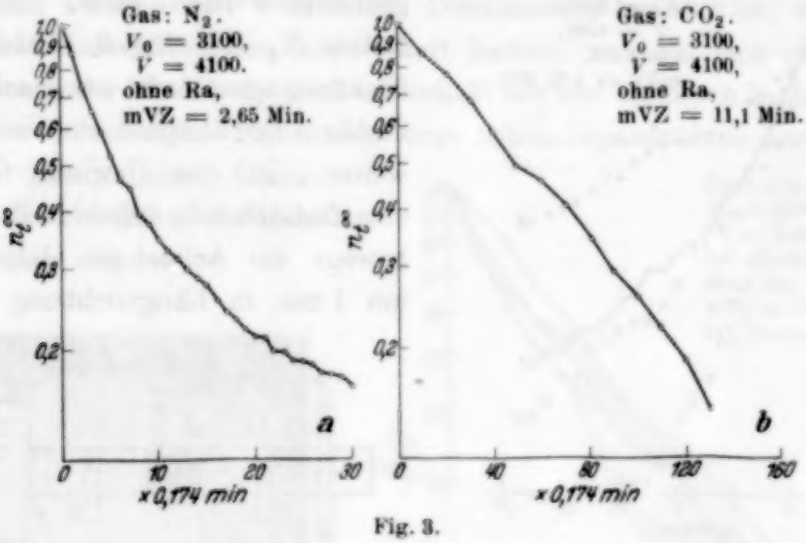

Fig. 3.

sierung könnten zur vermehrten Funkenauslösung in zeitlicher Nähe des vorangegangenen Funkens und damit zur Krümmung der Kurve Fig. 3a führen.

2. Die bei der Funkenentladung entstehenden Stickstoffverbindungen verändern die Oberfläche der Elektroden und bewirken eine veränderte Oberflächenionisation. Beide Wirkungen können sich überlagern und eine Abweichung der Kurve für N_2 von der Geraden hervorbringen.

Die allmähliche Veränderung der Elektroden erkennt man deutlich, wenn man das Material von Fig. 3a in vier gleiche aufeinanderfolgende Abschnitte (je etwa 100 Funken) aufteilt. Man erhält dann vier ähnlich gekrümmte, aber weit auseinanderliegende Kurven (Fig. 4).

Messungen in N_2 mit starker Ra-Bestrahlung, welche die übrigen Wirkungen stark übertrifft, ergaben dagegen wie bei Zuber gerade Linien.

V. Rotierende Kathode. Um die Wirkungen nach Annahme (1) (Gaswirkung) und nach (2) (Elektrodenwirkung) zu trennen, wurde eine FStr entwickelt, die nach jedem Funken eine noch unbenutzte Kathodenfläche darbot. Die technische Ausführung der mit „Rotierende Kathode" bezeichneten FStr war folgende:

In Fig. 5 liegt in den V-Lagern A und B eine auf $^1/_{1000}$ mm genau zylindrisch gedrehte Messingachse von 10 mm Durchmesser, in die bei G ein Gewinde von 1 mm Ganghöhe eingeschnitten ist. Die Achse trägt eine mit gleicher Genauigkeit konaxiale Trommel T von etwa 30 mm Durchmesser. S ist ein Steigrad mit 204 Zähnen. Die zylindrische Fläche von T bildet die Kathode, ein 2 mm starker, vorne abgerundeter Stift die Anode, deren Abstand von T geändert werden kann. Ein vom Relais K_3 der Fig. 2 mitbetätigter Elektromagnet dreht nun nach jedem Funken das Steigrad um einen Zahn weiter. In das Gewinde G greift eine feststehende Schneide Z ein und bewegt die Achse pro Umdrehung um 1 mm in Längsrichtung. Durch

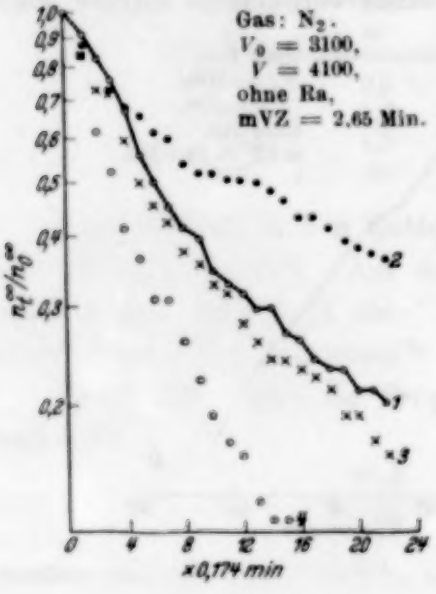

Fig. 4.

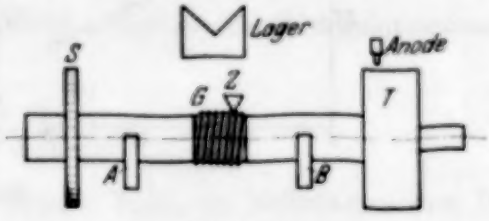

Fig. 5.

diese Vorrichtung steht für jeden Funken eine noch unbenutzte, also auch durch Funken nicht verschlechterte Kathodenfläche zur Verfügung. Der Platz reicht für $204 \times 10 = 2040$ Funken aus. Die Trommel T wurde zuerst so glatt wie möglich mit einem Rundstahl gedreht, dann mit abgestuftem Schmirgelpapier bis zum feinsten poliert, und schließlich auf schnell rotierenden Stoffscheiben mit abgestuften Polierpasten hochglänzend poliert. Etwaige Reste von der letzten Paste wurden mit trockener, reiner Watte entfernt. Zwar waren durch die Watte wieder feine, unter dem Mikroskop eben sichtbare Risse entstanden, doch mußte damit vorlieb genommen werden. Der Elektrodenabstand wurde bei verschiedenen Stellungen von T unter dem Mikroskop geprüft und gefunden, daß die Schwankungen unter $^1/_{1000}$ mm blieben. Eine Bestätigung fand dieses in den FP-Messungen, wo ebenfalls Unterschiede nicht festzustellen waren. Dieser ganze Mechanismus wurde gasdicht in einen 2 Liter-Kugelkolben eingeschlossen, durch welchen die Gase in ganz langsamem Strome hindurchflossen (etwa 1 ccm/sec). Die Ionisation für die FP-Bestimmung wurde von einem Ra-Präparat von 5 mg aus etwa 10 cm Entfernung besorgt.

Es zeigte sich nun, daß eine so behandelte Kathodenfläche als „rein" im Sinne der Funkenverzögerung zu bezeichnen ist und Verzögerungen etwa derselben Größe gibt, wie ausgeglühte oder durch starke Funken formierte Elektroden.

Wurde am Ende einer vollendeten Messung die Kathode herausgenommen, so konnte man beim Anhauchen der blanken Fläche an jeder Stelle, an der eine Einzelentladung stattgefunden hatte, die Funkenbasis umgebende Flecken von etwa 1 mm Durchmesser beobachten, an denen sich keine Wassertröpfchen kondensiert hatten, was auf eine chemische Veränderung der Oberfläche auch außerhalb der viel kleineren kathodischen Funkenbasis hinweist. Fig. 6 zeigt eine Mikroskopaufnahme des Fleckes, der am Rande eines Glanzlichtes der blanken Kathode gut sichtbar wurde.

Fig. 6.

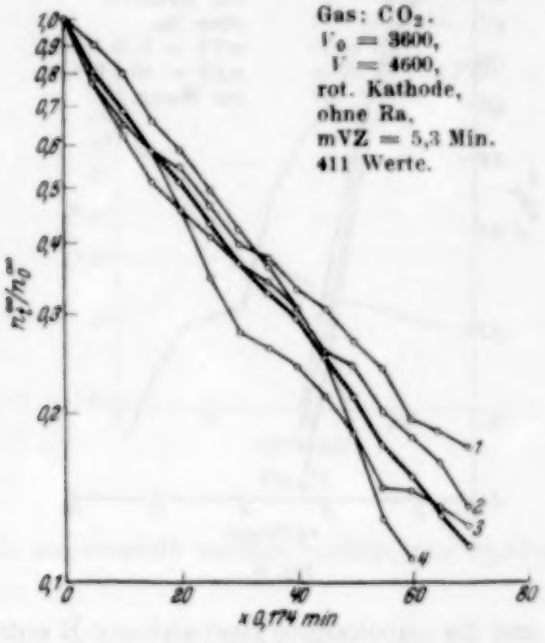

Fig. 7.

Fig. 7 zeigt die erste Messung mit dieser FStr in CO_2 in vier Teile von jeweils 100 Funken aufgeteilt. Die Teilkurven liegen derart um die Gesamtmittelkurve herum, daß von einer systematischen zeitlichen Veränderung nicht gesprochen werden kann. Die Messung ist mit Fig. 3b zu vergleichen. Es hat sich also gezeigt, daß die verzögernden Eigenschaften der verschiedenen Stellen der Kathode soweit gleich sind, daß sie in einer Messung zusammen gewertet werden dürfen.

Die in Fig. 8 folgende N_2-Messung zeigt ein gänzlich anderes Verhalten.

1. Die mVZ beträg nur 0,75 Minuten (gegen 5,3 Minuten in CO_2), worüber noch weiter unten diskutiert werden soll.

2. Die Kurven zeigen eine systematische Krümmung, die hier den umgekehrten Sinn hat wie früher. Eine Ursache hierfür läßt sich nicht angeben. Es trat gelegentlich auch die nach unten konvexe Krümmung auf.

Bei Stickstoff liegen offenbar Anomalien komplizierter Art vor, die einstweilen keine reproduzierbaren Resultate gestatten.

Unter gleichen Umständen, wie Fig. 8, aber mit Ra-Bestrahlung ergab sich Fig. 9.

VI. Die Größe R. Vergleichen wir die F/h der Messungen Fig. 8 und 9. Ohne Ra-Bestrahlung, also nur durch die Umgebungsstrahlung U

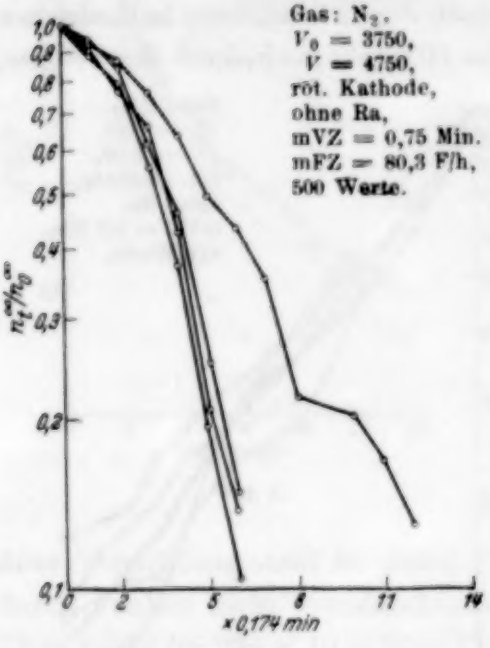

Fig. 8.

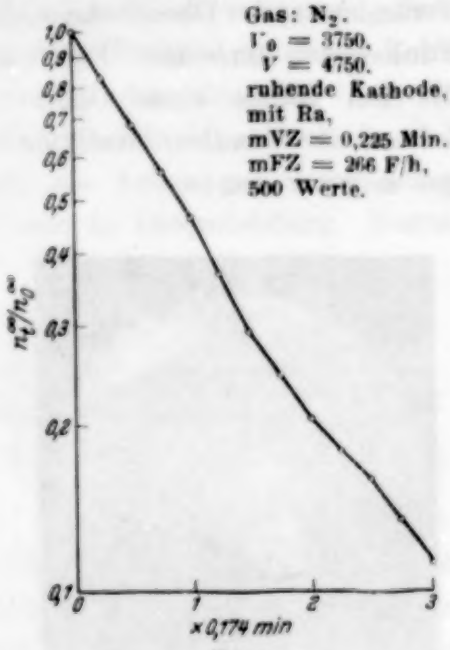

Fig. 9.

und die unbekannte Restwirkung R entstehen 80,3 F/h. Durch Ra + U + R entstehen 266 F/h. Nun ist U ungefähr gleich 5 Ra E, also

$$\frac{5 + R}{400 + 5 + R} = \frac{80{,}3}{266} \quad \text{oder} \quad R = 167 \text{ Ra E}$$

aus unbekannter Ursache, eine Zahl, die sich im Laufe der Zeit noch verändert. Damit erscheint es bewiesen, daß die Funkenauslösung in unbestrahltem Stickstoff hauptsächlich durch eine unbekannte Gasanomalie bestimmt wird.

Entsprechende Messungen wurden mit CO_2 und H_2 vorgenommen.

Gas: CO_2. $V_0 = 3400$, $V = 4300$.

Rotierende Kathode, ohne Ra, mFZ = 8,8 F/h, 200 Werte (siehe Fig. 10).

Ruhende Kathode, mit Ra, mFZ = 454 F/h, 200 Werte.

Daraus: R = 2,9 Ra E.

Gas: H_2. $V_0 = 1610$, $V = 2600$.
Rotierende Kathode, ohne Ra, mFZ = 14,4 F/h, 200 Werte (siehe Fig. 11).
Rotierende Kathode, mit Ra, mFZ = 261 F/h, 700 Werte.
Daraus: R = 18,3 Ra E.

Die dazugehörigen graphischen Darstellungen geben Fig. 10 für CO_2 [Gleichung (1) ist erfüllt] und Fig. 11 für H_2. Hier scheint etwas Ähnliches wie bei Stickstoff zu gelten. Es ist zu bemerken, daß in H_2 auch bei Ra-

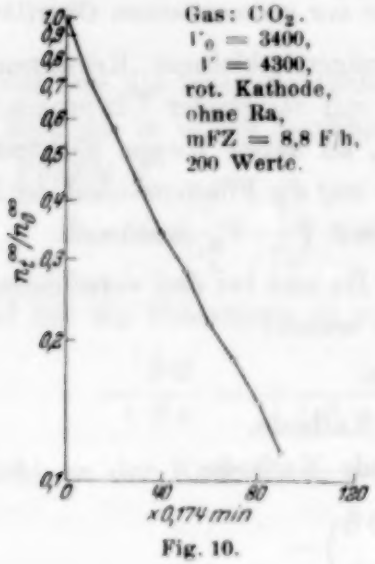

Fig. 10.

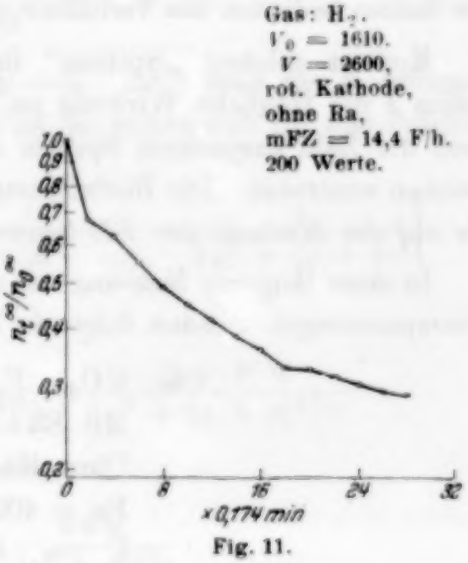

Fig. 11.

Bestrahlung die rotierende Kathode angewandt werden mußte, wie später nachgewiesen werden wird.

VII. Diskussion der Ursachen von R. Zur Erklärung der Restwirkung in CO_2, die z. B. in der Messung von S. 286 bloß 2,9 Ra E betrug, mögen folgende Überlegungen dienen:

Da die Verteilungskurven nach M. v. Laue auch ohne Ra-Bestrahlung gerade Linien sind, kommen nur solche funkenbildenden Vorgänge in Frage, die selbst statistischen Gesetzen unterworfen sind.

Zum spontanen Elektronenaustritt aus der Kathode sind etwa 10^6 Volt pro Zentimeter nötig. An Spitzen und Kanten auf der Kathode könnten solche Feldstärken auftreten. Für eine Kugelfläche vom Radius r und die Spannung V ist größenordnungsmäßig

$$\frac{dV}{dr} = \frac{V}{r}; \quad \text{also} \quad 10^6 \approx \frac{3000}{r}$$

oder für $r \leqq 3 \cdot 10^{-3}$ cm Krümmungsradius wäre die erforderliche Feldstärke vorhanden. Erbacher[1]) maß mit elektrochemischen Methoden die wahre Größe von Metalloberflächen im Verhältnis zur geometrischen. Er fand, daß die Unterschiede zwischen grob und fein geschmirgelten und polierten Flächen gar nicht so groß sind, wie man zu glauben geneigt ist. Erbachers Resultat war folgendes:

Untersuchte Metalle: Ni, Ag, Au.	
Poliert	1,72
Fein geschmirgelt	2,53
Grob geschmirgelt	2,49

Die Zahlen bedeuten das Verhältnis von wahrer zur geometrischen Oberfläche.

Kommt solchen „Spitzen" infolge genügend kleinem Krümmungsradius r die fragliche Wirkung zu, so wird mit steigender Überspannung auch die Zahl derjenigen Spitzen ansteigen, an deren Kuppe Elektronen spontan austreten. *Die Restwirkung, bezogen auf die Flächeneinheit der FF, die auf der Kathode den FR begrenzt, muß mit* $V - V_0$ *zunehmen.*

In einer längeren Messung mit und ohne Ra und bei drei verschiedenen Überspannungen wurden folgende Resultate erzielt:

Gas: CO_2. $V_0 = 3150$.
Mit Ra: ruhende Kathode.
Ohne Ra: rotierende Kathode.
Ra = 400 RaE,
U = 5 RaE.

I. $\delta V = 1000$, FF = 1,93 mm²

U + R	erzeugt	14,5	F/h
U + R + Ra	„	357	„
Ra	„	342	„
U	„	4,3	„
R	„	10,2	„

II. $\delta V = 2000$, FF = 2,77 mm²

U + R	erzeugt	40,8	F/h
U + R + Ra	„	868	„
Ra	„	827	„
U	„	10,3	„
R	„	30,5	„

III. $\delta V = 3000$, FF = 3,19 mm²

U + R	erzeugt	109	F/h
U + R + Ra	„	1690	„
Ra	„	1581	„
U	„	19,8	„
R	„	89,2	„

IV. $\delta V = 4000$, FF = 3,36 mm²[2]).

[1]) O. Erbacher, Naturwissensch. **20**, 944, 1932.

[2]) Für diesen erst nach Abschluß der übrigen Messungen ausgeführten Versuch wurden keine VZ gemessen.

Zur Bestimmung der FF kann in erster Annäherung rechnerisch folgendermaßen verfahren werden (s. Fig. 12):

Die Anode ist durch eine Kugel dargestellt, in deren Mittelpunkt sich die Ladung Q befindet. An Stelle der als eben anzusehenden Kathode

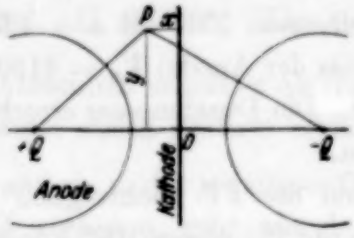

Fig. 12.

setzen wir die spiegelbildliche Ladung $-Q$. Legt man die Koordinaten so fest, wie es in der Zeichnung getan ist, so ergibt sich für das Potential im Punkte P

$$\Phi = Q \cdot \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = Q \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{y^2 + (a-x)^2}} - \frac{1}{\sqrt{y^2 + (a+x)^2}}\right]$$

und für die Feldstärke in x-Richtung

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial x} = +\frac{(a-x)Q}{[y^2 + (a-x)^2]^{3/2}} + \frac{(a+x)Q}{[y^2 + (a+x)^2]^{3/2}}.$$

Dicht an der Kathode ($x = 0$) wird dieses

$$-\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{2aQ}{(y^2 + a^2)^{3/2}}.$$

Der Radius y_1 der FF sei nun durch einen bestimmten Minimalwert A für $-\partial\Phi/\partial x$ bestimmt, der nötig ist, um Funkenauslösung zu ergeben, falls auf der entsprechenden Kraftlinie in der Nähe der Kathode ein Primärelektron ausgelöst wird. Also

$$A = \frac{2aQ}{(y_1^2 + a^2)^{3/2}}.$$

Ferner ist bei gegebenen Dimensionen Q proportional der Spannung V, so daß wir auch schreiben können

$$B = \frac{V \cdot a}{(y_1^2 + a^2)^{3/2}},$$

wo B ebenfalls ein vorgeschriebener Minimalwert ist. Nun ist

$$y_1 = 0 \text{ für } V = V_0,$$

also

$$B = \frac{V_0}{a^2} \quad \text{oder} \quad \frac{V \cdot a}{(y_1^2 + a^2)^{3/2}} = \frac{V_0}{a^2},$$

mit $V - V_0 = \delta V$ ist

$$y_1 = a\sqrt{\left(1 + \frac{\delta V}{V_0}\right)^{2/3} - 1}.$$

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß diese Gleichung keinerlei empirische Parameter enthält. In unserem Falle ist $a = 1{,}5$ mm (kürzester Abstand der Elektroden plus Radius der Anode) $V_0 = 3150$ Volt und δV bzw. 1000, 2000, 3000 und 4000 Volt. Die Durchmesser errechnen sich danach bzw. zu 1,35, 1,86, 2,25, 2,55 mm.

Experimentell wurden die FF nachträglich auf folgende Weise bestimmt: Die Kathode wurde für einige 1000 Funken nicht gedreht, um so die FF ganz mit Funkenspuren zu überdecken. Unter dem Mikroskop konnte dann die fast kreisrunde Fläche ausgemessen werden. Die Abbildung

Fig. 13.

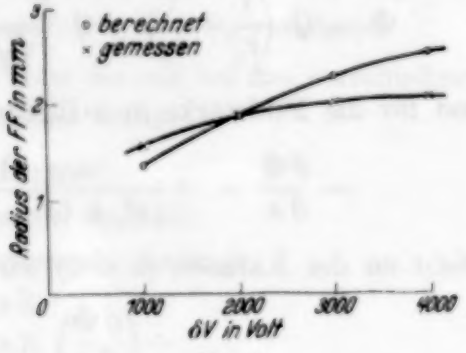

Fig. 14.

Fig. 13 zeigt die FF der Messung III in einer Vergrößerung von 1 : 8,7. Die gemittelten Durchmesser betragen 1,57, 1,88, 2,02, 2,07 mm. Die Flächen betragen 1,93, 2,77, 3,19 und 3,36 mm^2.

In Fig. 14 ist die Abhängigkeit des Radius der FF von der Überspannung mit errechneten und gemessenen Werten dargestellt.

Die Quotienten aus R und FF sind: I. 10,2/1,93 = 5,28, II. 30,5/2,77 = 11,0, III. 89,2/3,19 = 28,0. Die Restwirkung steigt also bedeutend stärker als die FF an, entsprechend der oben ausgesprochenen Erwartung. Wie wir aus den folgenden Zahlen Ra/FF erkennen, steigt auch die Ra-Wirkung sehr viel stärker als die FF:

$$\text{I. } \frac{342}{1{,}93} = 177, \qquad \text{II. } \frac{827}{2{,}77} = 298, \qquad \text{III. } \frac{1581}{3{,}19} = 496.$$

Dieses Ergebnis ist mit der von Strigel gemachten Feststellung zu erklären, daß erst mit steigender Überspannung die Zahl der pro VZ aus der

Kathode austretenden Elektronen gegen 1 strebt. Kommt den Spitzen der vermutete Einfluß zu, so muß die Restwirkung mit zunehmender Überspannung noch stärker wachsen als die Ra-Wirkung. Wir bilden also das Verhältnis R/Ra:

I. 0,0298, II. 0,0369, III. 0,0564.

Die Restwirkung steigt tatsächlich schneller als die Ra-Wirkung, so daß R wenigstens bei CO_2 teilweise durch Spitzen erklärt werden kann.

Daß aber auch noch andere, in der jeweiligen Oberflächenbeschaffenheit liegende Ursachen für R vorliegen, geht aus den Messungen des weiter unten folgenden Abschnitts X hervor.

Die bedeutend höheren Werte von R bei N_2 und H_2 deuten auf weitere Störungsursachen, die schon oben als molekulare Änderungen des Gases besprochen wurden.

VIII. Oberflächen- und Volumenionisation. Nach Auffassung von v. Hippel und Franck (a. a. O.) geht eine Ionenlawine beim Durchbruch immer von der Kathode oder ihrer nächsten Umgebung aus. Es sind also bloß die dort erzeugten Primärelektronen als funkenauslösend anzusehen. Bei Auslösung durch UV werden die Elektronen ausschließlich an der Kathode selbst, bei Auslösung durch γ-Strahlen wegen der Sekundärstrahlung der getroffenen Flächen in größerem Anteil nahe der Kathode erzeugt.

Dazu folgende Messung:

Gas: CO_2. Ruhende Kathode, $V_0 = 3100$, $V = 5000$, mit Ra 1090 F/h, ohne Ra 20,0 F/h.

Gas: H_2. Rotierende Kathode, $V_0 = 1610$, $V = 2600$, mit Ra 261 F/h, ohne Ra 14,4 F/h.

Die Messungen in CO_2 und H_2 wurden mit unveränderter FStr gemacht. Die Überspannungen sind relativ zum FP dieselben, so daß der FR und die FF in beiden Messungen dieselben sein dürften. Nun ist

für CO_2:	Ra + U + R	= 1090 F/h,	für H_2:	261 F/h,
	U + R	= 20 F/h,		14 F/h,
also:	Ra	= 1070 F/h,		247 F/h.

Hätten wir nur Oberflächenionisation, so müßten diese beiden Zahlen gleich sein. Bei reiner Volumenionisation müßten sie im Verhältnis der

Elektronenzahl der Molekel 11 : 1 stehen. Berechnen wir den Anteil x der Oberflächenionisation aus:

$$\frac{11+x}{1+x} = \frac{1070}{247} = \frac{4{,}33}{1},$$

so ergibt sich

$$x = 2{,}0.$$

In CO_2 beträgt der Oberflächenanteil also 15%, in H_2 67%. Es ist anzunehmen, daß die Umgebungsstrahlung, die ja zum größten Teil aus den radioaktiv verunreinigten Mauern und der Luft kommt, etwa gleiche Anteilsverhältnisse hat.

Die Photographien der FF gestatten ebenfalls einen Einblick in den Mechanismus des Funkendurchschlags, insbesondere läßt sich entscheiden, ob die Oberflächenionisation an der Funkenauslösung in CO_2 maßgebenden Anteil hat oder nicht. Hätten wir *reine* Oberflächenionisation, und würde *jedes* Elektron zum Durchbruch führen, so müßte die Flächendichte der Funkenspuren ϱ konstant sein.

Strigel (a. a. O.) hat S. 68, Bild 20 (Kurve für Cu) die Abhängigkeit der Anzahl Elektronen pro VZ von der Überspannung angegeben. Der reziproke Wert dieser Elektronenzahl ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit p und proportional ϱ bei reiner Oberflächenionisation. Die Funktion $\varrho = f(r)$ berechnet sich folgendermaßen:

Die Feldstärkeverteilung über die FF ist angenähert, wie oben ausgeführt ist, bestimmt durch

$$F = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{2aQ}{(y^2+a^2)^{3/2}}\,^{1}).$$

Wenn F_1 die kritische Feldstärke und y_1 den Radius der FF bedeuten,

$$F_1 = \frac{2aQ}{(y_1^2+a^2)^{3/2}}.$$

Die relative Feldstärke ist dann:

$$\frac{F}{F_1} = \left(\frac{y_1^2+a^2}{y^2+a^2}\right)^{3/2}.$$

Setzen wir für $\frac{a}{y_1} = \frac{1{,}55\text{ mm}}{1{,}01\text{ mm}} = 1{,}53$, so erhalten wir schließlich

$$\frac{F}{F_1} = \left(\frac{3{,}35}{\left(\frac{y}{1{,}01}\right)^2 + 2{,}35}\right)^{3/2}.$$

Aus dieser Formel ist die folgende Tabelle errechnet, wobei die Zahlen für p der Strigelschen Kurve entnommen sind.

---

[1]) Trotz der Abweichung der beiden Kurven (Fig. 14) soll der theoretische Ansatz als Annäherung hier zugrunde gelegt werden.

r	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,61	0,71	0,81	0,91	1,01
y/y_1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
F/F_1	1,70	1,69	1,66	1,61	1,54	1,46	1,38	1,28	1,19	1,09	1,00
p	1	1	1	0,83	0,72	0,63	0,50	0,33	0,25	—	0,00

Die Kurve Fig. 15 zeigt den Zusammenhang zwischen p und r und damit zugleich die bei reiner Oberflächenionisation zu erwartende Verteilung der Funkendichte.

Zur Ausmessung der Funkendichte wurde von Fig. 13 ein Diapositiv hergestellt, auf welchem die FF etwa 80 mm Durchmesser hatte. Durch

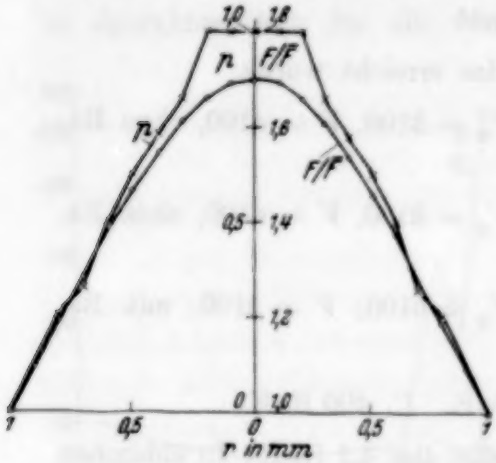

Fig. 15.

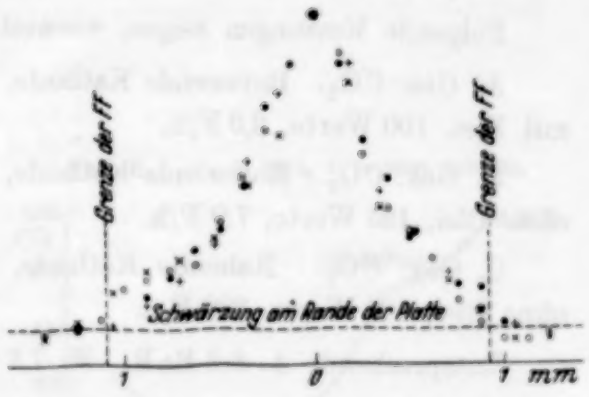

Fig. 16.

dieses Diapositiv wurde ein paralleles Lichtbündel von etwa 5 mm Durchmesser gesandt und seine Intensität mittels Photozelle und Galvanometer gemessen. Die ganze Platte wurde durch Verschiebung zeilenweise abgetastet und ein Zahlenfeld von relativen Lichtwerten erhalten, die proportional der Zahl lichtdurchlässiger Flecke, d. h. der Funkenspuren sind. Durch die Mitte dieses Zahlenfeldes wurden mehrere Schnitte (in waagerechter, senkrechter und den beiden diagonalen Richtungen) gelegt und so die Punkte Fig. 16 erhalten.

Die Kurve weist nicht den horizontalen Teil in der Mitte auf, der bei reiner Oberflächenionisation auftreten müßte, wenn man die Strigelschen Resultate hier heranziehen darf. Die Deutung der Funkenverteilung auf Grund reiner Oberflächenionisation ist also nicht möglich.

Es ist anzunehmen, daß die Volumenionisation unter den angegebenen Bedingungen wesentlich mitspricht[1]).

[1]) Zu den vorliegenden Fragen müßten noch Messungen mit anderen Gasen und Elektrodenmaterialien und etwa mit UV-Bestrahlung gemacht werden, die ja nur Oberflächenelektronen gibt. Jedoch konnte diese Arbeit aus äußeren Gründen nicht fortgesetzt werden.

IX. Maximal mögliche Verzögerungen. In den folgenden Messungen sollen noch die Wirkungen der Maueraktivität von U + R abgetrennt werden, um damit die größten VZ zu erzielen, die mit dieser FStr und den gegebenen Spannungen zu erreichen sind.

U beträgt etwa 5 RaE, davon ist 1 bis 1,5 RaE harte Ultrastrahlung, die durch einen 1 m dicken Bleipanzer zur Hälfte absorbiert wird. Der Rest von 3,5 bis 4,0 RaE stammt aus den radioaktiven Verunreinigungen der Zimmerwände usw. und ist durch 7 cm Blei fast vollständig absorbiert. Umgibt man die FStr nun mit einem 7 cm dicken Bleipanzer, so muß die FZ entsprechend 3,5 bis 4,0 Ra E abnehmen.

Folgende Messungen zeigen, wieweit das erreicht wurde:

A. Gas: CO_2. Rotierende Kathode, $V_0 = 3100$, $V = 4100$, ohne Ra, mit Blei, 100 Werte, 3,0 F/h.

B. Gas: CO_2. Rotierende Kathode, $V_0 = 3100$, $V = 4100$, ohne Ra, ohne Blei, 135 Werte, 7,0 F/h.

C. Gas: CO_2. Ruhende Kathode, $V_0 = 3100$, $V = 4100$, mit Ra, ohne Blei, 125 Werte, 380 F/h.

Entsprechend: A. 3,2 RaE. B. 7,3 RaE. C. 400 RaE.

Die Schirmwirkung von 7 cm Blei beträgt also 4,1 RaE. In ähnlichen Meßreihen wurden erhalten: 4,4, 3,7, 2,0, 3,3 RaE. Die Zahlen zeigen, daß die Messungen keinen Anspruch auf große Sicherheit machen können. Es möge aber hier genügen, zu zeigen, daß die Werte überhaupt angenähert stimmen. In der Messung A. beträgt die mVZ 20 Minuten, dabei kommen einzelne VZ *bis zu* 2 *Stunden* vor. Mit kleineren Überspannungen könnte man die mVZ noch bedeutend höher treiben, doch würden die Messungen sehr lange Zeit gebrauchen, und an die Genauigkeit der Spannung müßten höhere Anforderungen gestellt werden.

X. Messungen auf demselben Kreise. In den im folgenden beschriebenen Messungen wurde der Mechanismus der FStr so verändert, daß nach 204 Funken, also nach einer Umdrehung der Kathode, für die zweiten 204 Funken wieder dieselbe Kathodenfläche benutzt wird, wie zu den ersten. Es war an der FStr nur die Schneide *Z* für den Vorschub in Achsenrichtung zu entfernen. Wir wollen diese Messungen „auf demselben Kreise" nennen. Es finden also die ersten 204 Funken eine noch unbenutzte Kathode, die zweiten 204 eine einmal, die dritten eine zweimal benutzte Kathode vor usf. Bildet man nun über je 204 Funken den Mittelwert, so läßt sich die Veränderung der Kathode durch Funkenwirkung bequem verfolgen.

Bei Ra-Bestrahlung hätten solche Maßnahmen keinen Sinn, da die Wirkung des Ra zwei Größenordnungen höher liegt als der zu untersuchende Effekt.

In Fig. 17a ist eine derartige Meßreihe über 13 Tage in ununterbrochener Folge dargestellt (Gas: CO_2, Wiederholungen ergaben stets ähnlichen Verlauf). Es wurden die Mittelwerte der F/h für je 204 einzelne VZ gebildet und nach der Reihe als Ordinaten in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Abszisse ist die Ordnungsnummer n, d. h. n-ter Funke auf gleicher Stelle. Zunächst nehmen die FZ ab bis etwa zum 8. Funken auf derselben Stelle (bis zur achten Umdrehung der Kathode). Das ist charakteristisch für alle Messungen dieser Art. Dann nehmen die

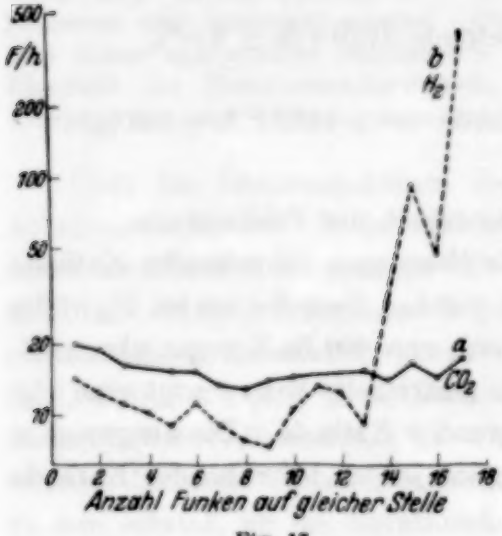

Fig. 17.

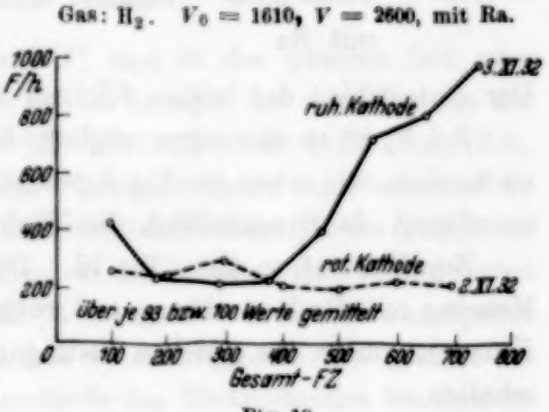

Fig. 18.

FZ wieder zu und werden schließlich unregelmäßig wie früher bei fester Kathode. Es wäre denkbar, daß die ersten 8 Funken die auf der Kathode eventuell vorhandenen Fettschichten oder anderen Verunreinigungen fortgebrannt haben und sich so die Kathode selbst gesäubert haben. Die Anfangs-FZ nimmt bis zum Minimum um etwa 35% ab, ein großer Teil der unbekannten Restwirkung verschwindet also von selbst.

Mit Fig. 17a vergleichbare Ra-Eichung:

1090 F/h sind 400 Ra E,	Anfangs-FZ	20 F/h = 7,3 Ra E,
	Minimum der FZ	13 F/h = 4,8 Ra E.

Da nun nach Abschn. IV und in Übereinstimmung mit anderweitig bekannten Daten U ungefähr gleich 5 zu setzen ist, so ist hier tatsächlich R fast Null. Später beginnt die allgemeine Korrosion der Kathode, was das Ansteigen der FZ zur Folge hat.

In Fig. 17 b ist die entsprechende Messung auf demselben Kreise in H_2 dargestellt. Auch hier liegt das Minimum der FZ etwa beim 9. Funken auf derselben Stelle, dann steigt die FZ außerordentlich steil an (logarithmischer Maßstab). Die FStr hat ihre verzögernde Eigenschaft verloren, d. h. R ist sehr groß geworden.

Die Veränderlichkeit von R mit der Zahl von auf gleicher Stelle übergegangenen Funken ist nach der Gesamtheit der vorliegenden Messungen bei CO_2 klein gegen H_2 und wohl einer Oberflächenveränderung zuzuschreiben.

Bei CO_2 ist sie gering genug, um Ra-Messungen auch bei ruhender Kathode ausführen zu können.

Z. B.: Gas: CO_2 rotierende Kathode 1370 F/h $\pm$ 8,6%
$V_0 = 2900$
$V = 5000$ ruhende Kathode 1460 F/h $\pm$ 8,3%.
mit Ra

Der Unterschied der beiden FZ liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Bei N_2 ist es ebensogut möglich, Ra-Messungen bei ruhender Kathode zu machen, wie schon an Fig. 9 gezeigt wurde. Dasselbe ist bei H_2 völlig unzulässig, da R schließlich die Wirkung von 400 RaE sogar übertrifft.

Zur Illustration diene Fig. 18. Die gestrichelte Kurve zeigt eine H_2-Messung mit Ra-Bestrahlung und rotierender Kathode. Die ausgezogene Kurve ist unter den gleichen Bedingungen, jedoch bei ruhender Kathode erhalten.

Deshalb ist auch für H_2 und Ra-Bestrahlung mit ruhender Kathode keine Übereinstimmung mit der v. Laueschen Theorie zu erwarten. Die Verteilungskurven zeigen deutliche Krümmung.

Diese Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Universität ausgeführt. Für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stets förderndes Interesse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Kaufmann, herzlich danken. Ferner danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Steinke für wertvolle Diskussionen und Herrn Mechanikermeister Müller für tatkräftige Hilfe beim Bau der Apparatur.

Königsberg (Pr.), Juni 1933.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.)

Zur Rotationsanalyse der $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$- und $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden des CO^+.

Von **R. Schmid** und **L. Gerö** in Budapest.

(Eingegangen am 15. August 1933.)

Da die Identität der Grundzustände — nach den bisher vorliegenden Messungsergebnissen — der Kometenschweifbanden und der ersten negativen Kohlengruppe noch nicht streng bewiesen wurde, so sind die Banden (3,0), (4,0), (4,1), (5,1), (6,2), (7,2) des Systems $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ und die Bande (0,0) des Systems $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ gemessen und analysiert worden. Der Vergleich der Kombinationsdifferenzen aller bisher analysierten Banden mit den hier vorliegenden läßt nicht nur die Identität der Rotationsendzustände, sondern auch die Einstimmigkeit der Numerierung der Schwingungs- und Rotationsniveaus zweifellos erkennen.

Über das Bandenspektrum des CO^+ sind in der neueren Zeit zwei Arbeiten erschienen. In der ersten[1]) ist die Analyse der zehn Banden der ersten negativen Kohlengruppe $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ (0,1) (0,2), (1,2), (1,3), (1,4), (2,4), (2,5), (3,5), (3,6), (4,7) gegeben. In guter Übereinstimmung mit dieser sind die (unabhängigen) Resultate Costers[2]) über die Rotationsanalyse der (1,4), (2,4), (2,5), (3,5), (3,6), (4,7) $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden. In der letzteren Arbeit sind ferner die (5,0), (6,0), (7,0) und (8,0) $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$- (Kometenschweif-) Banden analysiert worden. Letzterer Verfasser bemerkt, daß es vorläufig noch nicht ganz sicher zu sein scheint, ob die Rotationskonstante des Endzustandes im System $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ mit dieser des $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems zusammenfallen werde. Auf Grund der Kombinationsbeziehungen des Endzustandes der analysierten vier $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden erhält man nämlich nur diejenige Serie der $\Delta F''(J)$-Werte, für welche die Vibrationsendquantenzahl $v'' = 0$ ist; auf Grund der $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$- Banden bekommt man dagegen nur solche $\Delta F''(J)$-Serien, für welche $v'' > 1$ ist. Es erschien daher notwendig, die Rotationsanalyse beider Systeme so zu ergänzen, daß die $\Delta F''(J)$-Kombinationsserien — für denselben Wert der Endvibrationsquantenzahl v'' — sowohl aus $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$- als auch aus $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden erhaltbar werden sollen. Das Plattenmaterial der früheren Untersuchungen von Schmid gestattete auch die Messung und Analyse der folgenden Banden: $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ (0,0), $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ (3,0), (4,0), (4,1), (5,1), (6,2), (7,2). Dadurch konnte die Verknüpfung der beiden Bandensysteme für $v'' = 0, 1, 2$ erreicht werden.

[1]) R. F. Schmid, Phys. Rev. **42**, 182, 1932.
[2]) D. Coster, H. H. Brons u. H. Bulthuis, ZS. f. Phys. **79**, 787, 1932.

Die Messungsergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 11 zusammengestellt. Die Form der Tabellen ist dieselbe wie in der Arbeit Costers. Der Kürze halber sind hier nur die Wellenzahlen (nicht aber die Wellenlängen) angegeben. Die von Coster benutzten gekürzten Zweigsymbole wurden der Einheit wegen auch hier beibehalten. Die Kombinationsbeziehungen sind in den Tabellen 1 und 12 bis 20 enthalten. Obwohl eine Vereinigung der hier gewonnenen Kombinationen mit denen der vorhergehenden Arbeiten von Coster und Schmid als höchst beweisführend erschien, wurde — um

Tabelle 1. $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$, $0 \rightarrow 0$, $\lambda = 2189{,}6$ Å.

K	$P(K)$	$R(K)$	$R(K)-P(K)$	$R(K-1)-P(K+1)$
1				
2	45628,0			
3	623,5			
4	618,5			
5	613,1			
6	607,2			
7	601,0			
8	594,6			
9	587,9			
10	580,6			
11	572,9			
12	565,0			
13	556,7	45652,8	96,1	
14	548,0	651,3	103,3	114,0
15	538,8	649,3	110,5	122,0
16	529,3	647,0	117,7	129,7
17	519,6	644,3	124,7	137,6
18	509,4	641,4	132,0	145,6
19	498,7	637,8	139,1	153,7
20	487,7	633,9	146,2	161,3
21	476,5	629,7	153,2	169,0
22	464,9	624,9	160,2	176,8
23	452,9	620,0	167,1	184,4
24	440,5	614,5	174,0	192,3
25	427,7	608,7	181,0	200,0
26	414,5	602,7	188,2	207,5
27	401,2	596,0	194,8	215,5
28	387,2	589,4	202,2	223,1
29	372,9	582,3	209,4	231,1
30	358,3	574,2	215,9	239,2
31	343,1	566,1	223,0	246,3
32	327,9	557,5	229,6	253,8
33	312,3	549,0	236,7	261,4
34	296,1			269,5
35	279,5			
36	262,5			
37	244,6			
38				
39				
40				

Tabelle 2. $3 \rightarrow 0$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	$Q_1 P_2$	$Q_2 R_1$	R_2
$1/2$		20466,38	20470,47	20475,14
$1\,1/2$	20458,57	463,40	K 471,27 *	478,26
$2\,1/2$	451,62 *	459,60	K 471,27 *	482,49 *
$3\,1/2$	443,77 *	455,01	470,72	484,96 *
$4\,1/2$	435,32	449,87	469,44	486,78
$5\,1/2$	426,19	443,77 *	467,40	488,06 *
$6\,1/2$	416,17	436,87	464,51 *	K 488,45
$7\,1/2$	405,28	429,32	460,88	488,06 *
$8\,1/2$	393,76	421,08	456,62	486,99
$9\,1/2$	381,68	412,18	451,62 *	484,96 *
$10\,1/2$	368,99 *	402,46 *	445,84	482,49 *
$11\,1/2$	355,45	392,09	439,22	479,04
$12\,1/2$	341,15	380,94	431,98	474,56
$13\,1/2$	326,08 *	368,99 *	423,82	469,87
$14\,1/2$	310,24	356,33 *	415,31	464,51 *
$15\,1/2$	293,63	342,90	405,67	458,16
$16\,1/2$	276,34	328,66	395,63	451,22
$17\,1/2$	258,17	313,78 *	384,23	442,54
$18\,1/2$	239,62	298,26	372,56	434,21
$19\,1/2$	219,65	281,42 *	360,08 *	424,60
$20\,1/2$	198,62	263,36	346,40	414,06
$21\,1/2$	176,40 *	244,44	331,54	402,46 *
$22\,1/2$		225,81 *	315,85 *	390,09
$23\,1/2$		205,82	300,24 *	377,67
$24\,1/2$		184,88	283,58	363,72
$25\,1/2$		163,27	265,52	348,69
$26\,1/2$			246,99 *	
$27\,1/2$			227,93	
$28\,1/2$			207,67	
$29\,1/2$			186,96	
$30\,1/2$			165,48	

Bemerkungen zu den Tabellen 2 bis 11. * bedeutet: Zusammenfallen mit anderen Linien. K bedeutet: Bandkante.

Tabelle 3. $3 \rightarrow 0$, $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	$Q_1 P_2$	$Q_2 R_1$	R_2
$1/2$				20349,53
$1\,1/2$		20337,79	20345,82	353,26
$2\,1/2$	20326,08 *	333,88	345,40	356,33 *
$3\,1/2$	318,12	329,19	344,57	358,78
$4\,1/2$	309,82 *	323,62	343,16	360,40 *
$5\,1/2$	299,90	317,11	340,77	K 361,10
$6\,1/2$	289,40	309,82 *	337,36	360,84
$7\,1/2$	278,30	301,72	333,23	359,66
$8\,1/2$	266,60	292,85	328,28	358,01
$9\,1/2$	253,49	283,15	322,52	355,16

J	P_1	$Q_1\ P_2$	$Q_2\ R_1$	R_2
10½	20240,27	20272,75	20315,85 *	20351,66
11½	225,81 *	261,34	308,49	347,37
12½	210,26	249,23	300,24 *	342,28
13½	194,13	236,16	291,24	336,38
14½	177,39	222,40	281,42 *	329,72
15½	159,71	207,87	270,74	322,14
16½	141,23	192,48	259,31	313,78 *
17½	121,92	176,40 *	246,99 *	304,57
18½		159,38	234,16	294,54
19½		141,55	220,03	283,85
20½		123,02	205,36	272,28
21½			189,96	259,96
22½			173,66	246,68
23½			156,45	232,62
24½			138,64	217,87
25½			119,95	202,18

Tabelle 4. $4 \rightarrow 0$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	$Q_1\ P_2$	$Q_2\ R_1$	R_2
½		22001,54	22004,83	22009,73
1½	21993,14	21998,34	K 006,16 *	014,06
2½	986,31	994,49	K 006,16 *	017,21
3½	978,53 *	989,70	005,45	019,70
4½	970,07	984,19	003,93	021,33 *
5½	960,61	977,97	001,67	K 022,11 *
6½	950,43	971,00 *	21998,59	K 022,11 *
7½	939,56	963,12	994,75 *	021,33 *
8½	927,82	954,51	990,10	019,99
9½	915,19	945,24	984,69	017,66
10½	902,02	935,07	978,53 *	014,60
11½	888,00	924,17	971,51	010,77
12½	873,42 *	912,48	963,68	006,16 *
13½	857,75 *	900,01	955,12	000,68
14½	841,33	886,76	945,92	21994,75 *
15½	824,08 *	872,70	935,71	987,49
16½	806,08 *	857,75 *	924,82	979,75
17½	787,45	842,34 *	913,09	970,99 *
18½	767,94	826,00	900,65	961,63
19½	747,53 *	808,76	887,40	951,51
20½	726,55	790,78	873,42 *	940,69
21½	704,75	771,96	858,52 *	928,89
22½	682,13	752,53 *	842,72	916,27
23½	658,68	732,10 *	826,38	902,92
24½	634,49	711,03 *	809,25	888,95 *
25½	609,34	689,16 *	791,30	
26½	583,60	666,39 *	772,47	
27½	557,06	642,95 *	752,53 *	
28½	529,68	618,68 *	732,10 *	
29½	501,48	593,56 *	711,03 *	
30½	472,56	567,69 *	689,16 *	
31½	442,79	541,02 *	666,39 *	

J	P_1	$Q_1 P_2$	$Q_2 R_1$	R_2
$32\frac{1}{2}$	21412,36	21513,61 *	21642,95 *	
$33\frac{1}{2}$	380,08	485,19 *	618,68 *	
$34\frac{1}{2}$		456,22 *	593,56 *	
$35\frac{1}{2}$		426,29 *	567,66 *	
$36\frac{1}{2}$		395,61 *	541,02 *	
$37\frac{1}{2}$			513,16 *	
$38\frac{1}{2}$			485,19 *	
$39\frac{1}{2}$			456,22 *	
$40\frac{1}{2}$			426,29 *	
$41\frac{1}{2}$			395,61 *	

Tabelle 5. $4 \rightarrow 0$, $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	$Q_1 P_2$	$Q_2 R_1$	R_2
$\frac{1}{2}$				21884,56
$1\frac{1}{2}$		21873,42 *	21881,71	888,95 *
$2\frac{1}{2}$	21861,73	868,92	880,80	891,46
$3\frac{1}{2}$	853,28	863,90	879,69	893,55
$4\frac{1}{2}$		858,52 *	877,78	894,59 *
$5\frac{1}{2}$		851,60 *	875,07	K 895,02
$6\frac{1}{2}$	824,09 *	843,96	871,48	894,59 *
$7\frac{1}{2}$	812,67	835,57	867,07 *	893,24
$8\frac{1}{2}$	800,88	826,38	861,73	890,98
$9\frac{1}{2}$	786,96	816,30	855,65	888,00
$10\frac{1}{2}$	773,20	805,38 *	848,62	883,97
$11\frac{1}{2}$	758,16	793,58	840,80	879,25
$12\frac{1}{2}$	742,55	780,94	832,08	873,58 *
$13\frac{1}{2}$	726,07	767,53	822,55	867,07 *
$14\frac{1}{2}$	708,71	753,24	812,10	859,75
$15\frac{1}{2}$	690,50	738,02	800,89	851,60 *
$16\frac{1}{2}$	671,44	722,01	788,80	842,34 *
$17\frac{1}{2}$	651,53	705,25	775,89	832,75
$18\frac{1}{2}$	630,94	687,58	762,14	822,00
$19\frac{1}{2}$	609,22	669,01	747,54 *	810,44
$20\frac{1}{2}$	586,70 *	649,63	732,10 *	798,07
$21\frac{1}{2}$	563,59	629,24	715,70	784,76
$22\frac{1}{2}$	539,40	608,26	698,55	770,70
$23\frac{1}{2}$	514,55	586,33 *	680,56	755,73
$24\frac{1}{2}$	488,68	563,66	661,74	739,91
$25\frac{1}{2}$	462,16	540,09	642,09	723,31
$26\frac{1}{2}$	434,54	515,76	621,52	705,84
$27\frac{1}{2}$		490,55	600,19	687,48 *
$28\frac{1}{2}$		464,61	578,01	668,33
$29\frac{1}{2}$		437,47	554,99	648,30
$30\frac{1}{2}$		409,09	531,08	627,45
$31\frac{1}{2}$			506,40	605,78
$32\frac{1}{2}$			480,85	583,16
$33\frac{1}{2}$			454,53	559,85
$34\frac{1}{2}$			427,23	535,54
$35\frac{1}{2}$			399,40	510,55
$36\frac{1}{2}$				484,64
$37\frac{1}{2}$				457,94
$38\frac{1}{2}$				425,68

Tabelle 6. $4 \rightarrow 1$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	$Q_1\,P_2$	$Q_2\,R_1$	R_2
½		19817,34	19821,19	19825,87
1½	19809,75	814,44 *	821,99	829,82
2½	802,77	810,63	*K* 822,25	833,24
3½	795,18	806,05	821,69	835,76
4½	786,59	800,61	820,19 *	837,52
5½	777,48	794,64	818,05	838,58 *
6½	767,63	787,99	815,31	*K* 838,92
7½	756,91	780,34	811,75	838,58 *
8½	745,74	772,30	807,41	837,34
9½	733,52	763,31	802,42	835,40
10½	720,58	753,63	796,52	832,65
11½	707,09	743,25	790,04	829,24
12½	692,75 *	731,93	782,72	825,07
13½	677,77 *	720,12	774,67	820,19 *
14½	661,88	707,45 *	765,99	814,44 *
15½	645,44	694,02	756,32	808,00
16½	628,04	679,88	746,08	800,80
17½	610,12 *	664,90	735,07	792,93
18½	591,22	649,27	723,18	784,24
19½	571,80	632,90	710,87	774,95
20½	551,48	615,71	697,46	764,64
21½	530,47	597,81 *	683,56	759,86
22½	508,73	579,14	668,74	742,25
23½	485,89	559,29 *	653,05 *	729,54
24½	462,92	539,58	636,27	715,87
25½	438,87	518,67	619,62	702,13 *
26½	414,11 *	496,94	602,05	687,74
27½	388,78	474,62 *	583,33	672,15 *
28½		451,37 *	563,97	656,16
29½		427,38	543,84 *	638,90
30½		402,64	522,99	
31½			501,32	

Tabelle 7. $4 \rightarrow 1$, $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	$Q_1\,P_2$	$Q_2\,R_1$	R_2
½				19700,48
1½		19689,31	*K* 19696,76 *	704,35
2½	19677,77 *	685,13	*K* 696,76 *	707,45 *
3½	669,65	680,40	695,67	709,59
4½	661,08 *	674,77 *	694,25	711,19
5½	651,59	668,47	691,72	*K* 711,79
6½	641,33	661,06 *	688,38	711,43
7½		653,05 *	684,13	710,35
8½	618,15	644,12	679,22	708,39
9½	605,30	634,52	673,46	705,87
10½	591,81	624,00	666,80	702,13 *
11½		612,73	659,33	697,87

J	P_1	$Q_1\ P_2$	$Q_2\ R_1$	R_2
$12\frac{1}{2}$	19562,10	19600,60	19651,14	19692,75 *
$13\frac{1}{2}$		587,65	642,11	686,74
$14\frac{1}{2}$	529,49	573,95	632,21	679,75
$15\frac{1}{2}$		559,29 *	621,54	672,15 *
$16\frac{1}{2}$		543,88 *	610,12 *	663,90
$17\frac{1}{2}$		527,70	597,81 *	654,65
$18\frac{1}{2}$		510,76	584,72	644,54
$19\frac{1}{2}$		492,74	570,85	633,80
$20\frac{1}{2}$		474,62 *	556,18	622,16
$21\frac{1}{2}$		455,19	540,64	609,70
$22\frac{1}{2}$		435,04	524,38	596,37
$23\frac{1}{2}$		414,11 *	507,24	582,41
$24\frac{1}{2}$		392,08	489,46	567,50
$25\frac{1}{2}$			470,58	551,81
$26\frac{1}{2}$			451,37 *	535,81
$27\frac{1}{2}$			430,68	517,99
$28\frac{1}{2}$			409,54	499,95
$29\frac{1}{2}$			388,00	

Tabelle 8. $5 \rightarrow 1$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	$Q_1\ P_2$	$Q_2\ R_1$	R_2
$\frac{1}{2}$		21325,38 *	21328,84	21333,45
$1\frac{1}{2}$	21317,50	322,27 *	K 330,09 *	337,74 *
$2\frac{1}{2}$	310,75	318,38 *	K 330,09 *	340,76 *
$3\frac{1}{2}$	302,78	313,71 *	329,18 *	343,17 *
$4\frac{1}{2}$	294,19	308,25 *	327,70	344,74 *
$5\frac{1}{2}$	284,93	302,03 *	325,38 *	K 345,53 *
$6\frac{1}{2}$	274,78	294,98 *	322,27 *	K 345,53 *
$7\frac{1}{2}$	263,77	287,20 *	318,38 *	344,74 *
$8\frac{1}{2}$	252,22	278,65 *	313,71 *	343,17 *
$9\frac{1}{2}$	239,77	269,30 *	308,25 *	340,76 *
$10\frac{1}{2}$	226,60	259,14 *	302,03 *	337,74 *
$11\frac{1}{2}$	212,50 *	248,27 *	294,98 *	333,78
$12\frac{1}{2}$	197,76	236,54 *	287,20 *	329,18 *
$13\frac{1}{2}$	182,12	224,00 *	278,65 *	323,71
$14\frac{1}{2}$	165,80 *	210,76 *	269,30 *	317,43
$15\frac{1}{2}$	148,84	196,83	259,14 *	310,18
$16\frac{1}{2}$	130,85	181,95	248,27 *	
$17\frac{1}{2}$	112,15	166,31	236,54 *	
$18\frac{1}{2}$	092,71	149,96	224,00 *	
$19\frac{1}{2}$	072,54	132,82	210,76 *	
$20\frac{1}{2}$	051,37	114,82	196,63 *	
$21\frac{1}{2}$	029,70	096,09	181,71	
$22\frac{1}{2}$	006,99	076,57	165,85 *	
$23\frac{1}{2}$	20983,65	056,16	149,49	
$24\frac{1}{2}$	959,39	035,08	132,26	
$25\frac{1}{2}$	934,42	013,16	114,19	
$26\frac{1}{2}$	908,64	20990,40	095,27	

J	P_1	$Q_1\,P_2$	$Q_2\,R_1$	R_2
$27\frac{1}{2}$	20882,07	20966,84	21075,56	
$28\frac{1}{2}$	854,99	942,60	054,93	
$29\frac{1}{2}$	826,86	917,49	033,73	
$30\frac{1}{2}$		891,50	011,60	
$31\frac{1}{2}$			20988,88	

Tabelle 9. $5 \rightarrow 1$, $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	$Q_1\,P_2$	$Q_2\,R_1$	R_2
$\frac{1}{2}$				21208,00
$1\frac{1}{2}$		21196,90 *	21204,96	212,50 *
$2\frac{1}{2}$	21185,12	193,02	204,71	215,39
$3\frac{1}{2}$	177,17	188,07	203,68	217,38
$4\frac{1}{2}$	168,67	182,20	201,79	218,37 *
$5\frac{1}{2}$	159,02	175,55	199,01	K 218,84
$6\frac{1}{2}$	148,40	168,15	195,41	218,37 *
$7\frac{1}{2}$	137,02	159,83	190,95	216,80
$8\frac{1}{2}$	124,74	150,64	185,65	214,50
$9\frac{1}{2}$	111,68	140,62	179,46	211,44
$10\frac{1}{2}$	097,60	129,70	172,49	207,43
$11\frac{1}{2}$	083,05	118,00	164,61	202,69
$12\frac{1}{2}$	067,45	105,36	155,90 *	196,83
$13\frac{1}{2}$	050,93	091,95	146,40	190,43
$14\frac{1}{2}$	033,84	077,71	136,00	183,03
$15\frac{1}{2}$	015,45	062,58 *	124,74 *	174,80
$16\frac{1}{2}$	20996,49	046,64	112,63	165,80 *
$17\frac{1}{2}$	976,64	029,70	099,73	155,90 *
$18\frac{1}{2}$	955,98	012,17	085,95	145,06
$19\frac{1}{2}$	934,42	20993,57	071,31	133,45
$20\frac{1}{2}$	912,12	974,21	055,80	120,93
$21\frac{1}{2}$	888,85	954,01	039,48	107,63
$22\frac{1}{2}$	864,81 *	932,92	022,29	093,51
$23\frac{1}{2}$		911,10	004,23	073,50
$24\frac{1}{2}$		888,23	20985,57	062,58 *
$25\frac{1}{2}$		864,81 *	965,75	045,92
$26\frac{1}{2}$		840,34	945,15	028,49
$27\frac{1}{2}$		815,14	923,78	009,98
$28\frac{1}{2}$		789,11	901,55	20990,82
$29\frac{1}{2}$		762,20	878,51	970,63
$30\frac{1}{2}$		734,32	854,65	949,77
$31\frac{1}{2}$			830,07	928,07
$32\frac{1}{2}$			804,33	905,40

Tabelle 10. $6 \rightarrow 2$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	$Q_1\,P_2$	$Q_2\,R_1$	R_2
$\frac{1}{2}$		20652,81 *	20656,81 *	20661,24
$1\frac{1}{2}$	20645,15	649,68 *	K 657,56 *	665,20
$2\frac{1}{2}$	638,19	645,86 *	K 657,56 *	668,36
$3\frac{1}{2}$	630,30	641,11 *	656,81 *	670,43 *

J	P_1	$Q_1\,P_2$	$Q_2\,R_1$	R_2
$4\frac{1}{2}$	20622,00	20635,77	20655,21	20671,88 *
$5\frac{1}{2}$	612,82	629,61	652,81 *	K 672,73 *
$6\frac{1}{2}$	602,72	622,69	649,68 *	K 672,73 *
$7\frac{1}{2}$	691,60	614,85	645,86 *	671,88 *
$8\frac{1}{2}$	680,24	606,27	641,11 *	670,43 *
$9\frac{1}{2}$	668,01	596,96	635,61	667,71
$10\frac{1}{2}$	654,66	586,83	629,32	664,55
$11\frac{1}{2}$	640,65	575,91	622,32	660,41
$12\frac{1}{2}$	625,95	564,28	614,39	655,52
$13\frac{1}{2}$	610,29	551,79	605,80	650,30
$14\frac{1}{2}$	594,05 *	538,57	596,36	643,84
$15\frac{1}{2}$	576,98	524,45	586,19	636,58
$16\frac{1}{2}$		509,64	575,20	628,61
$17\frac{1}{2}$		494,05 *	563,44	619,93
$18\frac{1}{2}$		477,61	550,98	610,40
$19\frac{1}{2}$		460,38	537,51	600,27
$20\frac{1}{2}$		442,35	523,37	589,06
$21\frac{1}{2}$			508,44	577,14

Tabelle 11. $7 \rightarrow 2$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	P_1	$Q_1\,P_2$	$Q_2\,R_1$	R_2
$\frac{1}{2}$		22107,12		
$1\frac{1}{2}$	22099,57	104,11	K 22111,65 *	
$2\frac{1}{2}$	092,40	100,15 *	K 111,65 *	
$3\frac{1}{2}$	084,86	095,34	110,76	
$4\frac{1}{2}$	076,07 *	089,76	109,07	
$5\frac{1}{2}$	066,71	083,30	106,40 *	
$6\frac{1}{2}$	056,38 *	076,07 *	103,02	
$7\frac{1}{2}$	045,38	068,06	098,88	
$8\frac{1}{2}$	033,46	059,19	093,89 *	
$9\frac{1}{2}$	020,67	049,34	087,93	
$10\frac{1}{2}$	007,19	038,94	081,26	22116,31
$11\frac{1}{2}$	21992,76	027,57		
$12\frac{1}{2}$	977,58	015,41	065,60	106,40 *
$13\frac{1}{2}$	961,73	002,38	056,38 *	100,15 *
$14\frac{1}{2}$	944,66	21988,64	046,42	093,23
$15\frac{1}{2}$	926,96	943,96	035,58	085,32
$16\frac{1}{2}$	908,41	958,46	023,99	
$17\frac{1}{2}$	988,95	942,17	011,58	
$18\frac{1}{2}$	968,92 *	924,89 *	21998,32 *	
$19\frac{1}{2}$		907,06	984,25 *	
$20\frac{1}{2}$		888,00 *		
$21\frac{1}{2}$		867,09	953,24	
$22\frac{1}{2}$		845,43		
$23\frac{1}{2}$		822,58		
$24\frac{1}{2}$		899,32		
$25\frac{1}{2}$		875,44		

Tabelle 12.

Kombinationsdifferenzen des Anfangszustandes.

	$3 \to 0$, $^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Sigma$.					$3 \to 0$, $^2\Pi_{3/2} \to {}^2\Sigma$.				
J	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ
$1/2$	4,83	4,67	4,75	4,89	0,14					
$1\,1/2$	7,98	7,99	7,99	7,87	— 0,12	7,80	7,86	7,83	7,61	— 0,22
$2\,1/2$	11,24	11,22	11,23	11,12	— 0,11	11,07	10,93	11,00	10,69	— 0,31
$3\,1/2$	14,55	14,24	14,40	14,43	0,03	13,81	14,21	14,01	13,97	— 0,04
$4\,1/2$	17,58	17,34	17,46	17,53	0,07	17,21	17,24	17,23	17,15	— 0,08
$5\,1/2$	20,70	20,66	20,68	20,74	0,06	20,42	20,33	20,38	20,25	— 0,13
$6\,1/2$	24,04	23,94	23,99	24,01	0,02	23,42	23,48	23,45	23,41	— 0,04
$7\,1/2$	27,32	27,18	27,25	27,30	0,05	26,25	26,43	26,34	26,56	+ 0,22
$8\,1/2$	30,50	30,37	30,44	30,54	0,10	29,66	29,73	29,70	29,67	— 0,03
$9\,1/2$	33,48	33,34	33,41	33,66	0,25	32,48	32,64	32,56	32,70	0,14
$10\,1/2$	36,64	36,65	36,65	36,86	0,21	35,53	35,81	35,67	35,74	0,07
$11\,1/2$	39,79	39,82	39,81	39,89	0,08	38,97	38,88	38,93	38,90	— 0,03
$12\,1/2$	42,91	42,58	42,75	42,88	0,13	42,03	42,04	42,04	42,01	— 0,03
$13\,1/2$	46,09	46,05	46,07	46,32	0,25	45,01	45,14	45,08	45,26	0,18
$14\,1/2$	49,27	49,20	49,24	49,34	0,10	48,16	48,30	48,23	48,34	0,11
$15\,1/2$	52,32	52,49	52,41	52,73	0,32	51,25	51,40	51,33	51,44	0,11
$16\,1/2$	55,61	55,59	55,60	55,56	— 0,04	54,48	54,47	54,48	54,51	0,03
$17\,1/2$	58,64	58,31	58,48	58,78	0,30		57,58		57,71	0,13
$18\,1/2$	61,77	61,65	61,71	61,82	0,11		60,38		60,65	0,27
$19\,1/2$	64,74	64,52	64,63	64,98	0,35		63,82		63,81	— 0,01
$20\,1/2$	68,04	67,66	67,85	68,18	0,33		66,92		66,94	0,02
$21\,1/2$		70,92		71,41	0,49		70,00			
$22\,1/2$		74,24		74,43	0,19		73,02			
$23\,1/2$		77,43		77,76	0,33		76,17			
$24\,1/2$		80,14		80,64	0,50		79,23			
$25\,1/2$		83,17		83,72	0,55		82,23			

Tabelle 13. Kombinationsdifferenzen des Anfangszustandes.

J	$4 \rightarrow 0$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$. $Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ	$4 \rightarrow 0$, $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$. $Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ
$\frac{1}{2}$	5,20	4,90	5,05	4,62	— 0,43					
$1\frac{1}{2}$	8,18	7,90	8,04	7,82	— 0,22	7,19	7,24	7,22	7,38	+ 0,16
$2\frac{1}{2}$	11,17	11,05	11,11	10,96	— 0,15	10,62	10,66	10,64	10,77	+ 0,13
$3\frac{1}{2}$	14,12	14,25	14,19	14,23	+ 0,04		13,86		13,88	+ 0,02
$4\frac{1}{2}$	17,36	17,43	17,40	17,48	+ 0,08		16,81		16,55	— 0,26
$5\frac{1}{2}$	20,57	20,44	20,51	20,62	+ 0,11	19,87	19,95	19,91	19,88	— 0,03
$6\frac{1}{2}$	23 56	23,52	23,54	23,75	+ 0,21	22,90	23,11	23,01	23,11	+ 0,10
$7\frac{1}{2}$	26,69	26,58	26,64	26,98	+ 0,34	26,00	26,17	26,09	26,16	+ 0,07
$8\frac{1}{2}$	30,05	29,89	29,97	30,18	+ 0,21	29,30	29,25	29,28	29,27	— 0,01
$9\frac{1}{2}$	33,05	32,97	33,01	33,29	+ 0,28	32,18	32,35	32,27	32,32	+ 0,05
$10\frac{1}{2}$	36,17	36,07	36,12	36,44	+ 0,32	35,42	35,35	35,39	35,42	+ 0,03
$11\frac{1}{2}$	39,06	39,26	39,16	39,51	+ 0,35	38,39	38,45	38,42	38,50	+ 0,08
$12\frac{1}{2}$	42,26	42,48	42,37	42,78	+ 0,41	41,46	41,50	41,48	41,61	+ 0,13
$13\frac{1}{2}$	45,43	45,56	45,50	45,84	+ 0,34	44,53	44,52	44,53	44,57	+ 0,04
$14\frac{1}{2}$	48,62	48,83	48,73	48,95	+ 0,22	47,52	47,65	47,59	47,65	+ 0,06
$15\frac{1}{2}$	51,67	51,78	51,73	52,12	+ 0,39	50,57	50,71	50,64	50,78	+ 0.14
$16\frac{1}{2}$	54,89	54,93	54,91	55,34	+ 0,43	53,72	53,54	53,63	53,88	+ 0,25
$17\frac{1}{2}$	58,06	57,90	57,98	58,31	+ 0,33	56,64	56,86	56,75	56,89	+ 0,14
$18\frac{1}{2}$	61,23	60,98	61,11	61,40	+ 0,29	59,79	59,89	59,84	59,96	+ 0,12
$19\frac{1}{2}$	64,23	64,11	64,17	64,66	+ 0,49	62,93	62,90	62,92	63,09	+ 0,17
$20\frac{1}{2}$	67,21	67,27	67,24	67,74	+ 0,50	65,65	65,97	65,81	66,07	+ 0,26
$21\frac{1}{2}$	70,40	70,37	70,39	70,76	+ 0,37	68,66	69,06	68,86	69,31	+ 0,45
$22\frac{1}{2}$	73,42	73,55	73,49	73,85	+ 0,36	71,78	72,15	71,97	72,30	+ 0,33
$23\frac{1}{2}$	76,54	76,54	76,54	77,15	+ 0,61	74,98	75,19	75,09	75,41	+ 0,32
$24\frac{1}{2}$	79,82	79,70	79,76	80,27	+ 0,51	77,93	78,17	78,05	78,43	+ 0,38
$25\frac{1}{2}$	82,79			83,31	+ 0,52	81,22	81,22	81,22	81,43	+ 0,21
$26\frac{1}{2}$	85,89			• 86,14	• + 0,25		84,32		84,43	+ 0,11
$27\frac{1}{2}$	89,00			89,15	+ 0,15		87,29		87,46	+ 0,17
$28\frac{1}{2}$	92,08			92,35	+ 0,27		90,32		90,38	+ 0,06
$29\frac{1}{2}$	95,13			95,60	+ 0,47		93,31		93,61	+ 0,30
$30\frac{1}{2}$	98,23			98,60	+ 0,37		96,37			
$31\frac{1}{2}$	101,25			101,93	+ 0,68		99,38			
$32\frac{1}{2}$				105,07			102,31			
$33\frac{1}{2}$				108,37			105,32			
$34\frac{1}{2}$				111,44			108,31			
$35\frac{1}{2}$				114.73			111,15			
$36\frac{1}{2}$				117,55						

Tabelle 14. Kombinationsdifferenzen des Anfangszustandes.

	$4 \to 1$, $^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Sigma$.					$4 \to 1$, $^2\Pi_{3/2} \to {}^2\Sigma$.				
J	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ
$\frac{1}{2}$	4,69	4,68	4,69	4,65	— 0,04					
$1\frac{1}{2}$	7,86	7,83	7,85	7,81	— 0,04	7,36	7,59	7,48	7,45	— 0,03
$2\frac{1}{2}$	10,87	10,99	10,93	11,06	0,13	10,75	10,69	10,72	10,54	— 0,18
$3\frac{1}{2}$	14,02	14,07	14,05	14,14	0,09	13,69	13,92	13,81	13,85	0,04
$4\frac{1}{2}$	17,16	17,33	17,25	17,44	0,19	16,88	16,85	16,87	16,95	0,08
$5\frac{1}{2}$	20,36	20,53	20,45	20,65	0,20	19,73	19,84	19,79	19,91	0,12
$6\frac{1}{2}$	23,43	23,61	23,52	23,76	0,24		23,05		22,93	— 0,12
$7\frac{1}{2}$	26,56	26,83	26,70	27,07	0,37	25,97	26,22	26,10	26,17	0,07
$8\frac{1}{2}$	29,79	29,93	29,86	30,12	0,26	29,22	29,17	29,20	29,34	0,14
$9\frac{1}{2}$	33,05	32,98	33,02	33,21	0,19	32,19	32,41	32,30	32,28	— 0,02
$10\frac{1}{2}$	36,16	36,13	36,15	36,41	0,26		35,33		35,33	0,00
$11\frac{1}{2}$	39,18	39,20	39,19	39,47	0,28	38,50	38,54	38,52	38,41	— 0,11
$12\frac{1}{2}$	42,35	42,35	42,35	42,74	0,39		41,61		41,51	— 0,10
$13\frac{1}{2}$	45,57	45,45	45,51	45,87	0,36	44,46	44,63	44,55	44,56	0,01
$14\frac{1}{2}$	48,58	48,45	48,52	48,87	0,35		47,54		47,59	0,05
$15\frac{1}{2}$	51,84	51,68	51,76	52,06	0,30		50,61		50,83	0,22
$16\frac{1}{2}$	54,78	54,74	54,76	55,19	0,43		53,78		53,93	0,15
$17\frac{1}{2}$	58,05	57,86	57,96	58,28	0,32		56,84		57,02	0,18
$18\frac{1}{2}$	61,10	61,06	61,08	61,60	0,52		59,82		60,09	0,27
$19\frac{1}{2}$	64,23	64,08	64,16	64,56	0,40		62,95		63,44	0,49
$20\frac{1}{2}$	67,34	67,18	67,26	67,85	0,59		65,98		66,02	0,04
$21\frac{1}{2}$	70,41	70,30	70,36	70,93	0,57		69,06		69,19	0,13
$22\frac{1}{2}$	73,40	73,51	73,46	73,91	0,45		71,99		72,20	0,21
$23\frac{1}{2}$	76,66	76,49	76,58	76,98	0,40		75,17		75,35	0,18
$24\frac{1}{2}$	79,80	79,60	79,70	80,04	0,34		78,04		78,50	0,46
$25\frac{1}{2}$	82,83	82,51	82,67	83,38	0,71		81,23			
$26\frac{1}{2}$	85,84	85,69	85,77	86,39	0,62		84,45			
$27\frac{1}{2}$		88,82		89,35	0,53		87,31			
$28\frac{1}{2}$		92,19		92,47	0,28		90,40			
$29\frac{1}{2}$		95,06		95,61	0,55					
$30\frac{1}{2}$				98,68						

Tabelle 15. Kombinationsdifferenzen des Anfangszustandes.

	$5 \rightarrow 1$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.					$5 \rightarrow 1$, $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.				
J	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ
1/2	4,77	4,61	4,69	4,71	0,02					
1 1/2	7,63	7,65	7,64	7,82	0,22	7,90	7,54	7,72	7,81	0,09
2 1/2	10,93	10,67	10,80	10,81	0,01	10,90	10,68	10,79	10,66	— 0,13
3 1/2	14,06	13,98	14,02	13,99	— 0,03	13,53	13,70	13,62	13,72	0,10
4 1/2	17,10	17,04	17,07	17,13	0,06	16,53	16,58	16,56	16,81	0,25
5 1/2	20,20	20,15	20,18	20,24	0,06	19,75	19,83	19,79	19,86	0,05
6 1/2	23,43	23,26	23,35	23,40	0,05	22,81	22,96	22,89	22,80	— 0,09
7 1/2	26,43	26,36	26,40	26,51	0,11	25,88	25,85	25,87	25,82	— 0,05
8 1/2	29,53	29,46	29,50	29,60	0,10	28,94	28,85	28,90	28,82	— 0,08
9 1/2	32,54	32,51	32,53	32,73	0,20	32,10	31,98	32,04	31,87	— 0,17
10 1/2	35,78	35,71	35,75	35,84	0,09	34,95	34,94	34,95	34,91	— 0,04
11 1/2	38,78	38,80	38,79	38,93	0,14	38,09	38,08	38,09	37,90	— 0,19
12 1/2	41,88	41,98	41,93	42,11	0,18	41,02	40,93	40,98	41,04	0,06
13 1/2	44,96	45,06	45,01	45,30	0,29	44,13	44,03	44,08	44,05	— 0,03
14 1/2	47,99	48,13	48,06	48,38	0,32	47,13	47,03	47,08	47,03	— 0,05
15 1/2	51,10	51,04	51,07	51,44	0,37	50,15	50,06	50,11	50,05	— 0,06
16 1/2	54,16			54,59	0,43	53,06	53,17	53,12	53,09	— 0,03
17 1/2	57,25			57,69	0,46	56,19	56,17	56,18	56,25	0,07
18 1/2	60,28			60,80	0,52	59,15	59,10	59,13	59,14	0,01
19 1/2	63,45			63,81	0,36	62,09	62,14	62,12	62,23	0,11
20 1/2	66,39			66,88	0,49	65,16	65,13	65,15	65,27	0,12
21 1/2	69,58			69,76	0,18	68,11	68,15	68,13	68,28	0,15
22 1/2	72,51			72,92	0,41		71,22		71,31	0,09
23 1/2	75,69			76,10	0,41		74,27		74,47	0,20
24 1/2	78,74			79,11	0,37		77,00		77,52	0,52
25 1/2	81,76			82,11	0,35		80,17		80,34	0,17
26 1/2	84,77			85,16	0,39		83,34		83,44	0,10
27 1/2	87,61			88,09	0,48		86,20		86,41	0,21
28 1/2	90,63			91,13	0,50		89,27		89,40	0,13
29 1/2				94,11			92,12		92,45	0,33
30 1/2				97,38			95,12		95,75	0,63
31 1/2							98,00			
32 1/2							101,07			

Tabelle 16. Kombinationsdifferenzen des Anfangszustandes. $6 \to 2$, $^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Sigma$.

J	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ
1/2	4,54	4,43	4,49	4,75	0,26
1 1/2	7,67	7,64	7,66	7,88	0,22
2 1/2	10,81	10,80	10,81	10,95	0,14
3 1/2	13,77	13,62	13,70	14,10	0,40
4 1/2	16,79	16,67	16,73	17,04	0,31
5 1/2	19,97	19,92	19,95	20,07	0,12
6 1/2	23,25	23,05	23,15	23,17	0,02
7 1/2	26,03	26,02	26,03	26,26	0,23
8 1/2	28,95	29,32	29,14	29,34	0,20
9 1/2	32,15	32,10	32,13	32,36	0,23
10 1/2	35,26	35,23	35,25	35,49	0,24
11 1/2	38,33	38,09	38,21	38,48	0,27
12 1/2	41,50	41,13	41,32	41,52	0,20
13 1/2	44,52	44,50	44,51	44,57	0,06
14 1/2	47,47	47,48	47,48	47,62	0,14
15 1/2		50,39		50,75	0,36
16 1/2		53,41		53,80	0,39
17 1/2		56,49		56,93	0,44
18 1/2		59,42		59,90	0,48
19 1/2		62,76		62,99	0,23
20 1/2		65,69		66,09	0,40
21 1/2		68,70			

Tabelle 17. Kombinationsdifferenzen des Anfangszustandes. $7 \to 2$, $^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Sigma$.

J	$Q_1(J+1) - P_1(J+1)$	$R_2(J) - Q_2(J)$	Mittelwert	$Q_2(J+1) - Q_1(J)$	Δ
1/2	4,54			4,53	— 0,01
1 1/2	7,75			7,54	— 0,21
2 1/2	10,48			10,61	0,13
3 1/2	13,69			13,73	0,04
4 1/2	16,59			16,64	0,05
5 1/2	19,69			19,72	0,03
6 1/2	22,68			22,81	0,13
7 1/2	25,73			25,83	0,10
8 1/2	28,67			28,74	0,07
9 1/2	31,75			31,92	0,17
10 1/2	34,81	35,05	34,93		
11 1/2	37,83			38,03	0,20
12 1/2	40,65	40,80	40,73	40,97	0,24
13 1/2	43,98	43,77	43,88	44,04	0,16
14 1/2	47,00	46,81	46,91	46,94	0,03
15 1/2	50,05	49,74	49,90	50,03	0,13
16 1/2	53,22			53,12	— 0,10
17 1/2	55,97			56,15	0,18
18 1/2				59,36	
19 1/2					
20 1/2				65,24	

Tabelle 18. Kombinationsdifferenzen des Endzustandes.

	$3 \rightarrow 0$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.		$3 \rightarrow 0$, $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.		$4 \rightarrow 0$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.		$4 \rightarrow 0$, $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.	
J	$R_2(J-1)$ $-Q_1(J)$	$Q_2(J-1)$ $-P_1(J)$	$R_2(J-1)$ $-Q_1(J)$	$Q_2(J-1)$ $-P_1(J)$	$R_2(J-1)$ $-Q_1(J)$	$Q_2(J-1)$ $-P_1(J)$	$R_2(J-1)$ $-Q_1(J)$	$Q_2(J-1)$ $-P_1(J)$
$1\frac{1}{2}$	11,74	11,90	11,74		11,39	11,69	11,14	
$2\frac{1}{2}$	18,66	19,65	19,38	19,74	19,57	19,85	20,03	19,98
$3\frac{1}{2}$	27,48	27,50	27,14	27,28	27,51	27,63	27,56	27,52
$4\frac{1}{2}$	35,09	35,40	35,16	34,75	35,51	35,38	35,03	
$5\frac{1}{2}$	43,01	43,25	43,29	43,26	43,36	43,32	42,99	
$6\frac{1}{2}$	51,19	51,23	51,28	51,37	51,11	51,24	51,04	50,98
$7\frac{1}{2}$	59,13	59,23	59.12	59,06	58,99	59,03	59,02	58,81
$8\frac{1}{2}$	66,98	67,12	66,81	66,63	66,82	66,93	66,36	66,19
$9\frac{1}{2}$	74,71	74,94	74,86	74,79	74,75	74,91	74,68	74,77
$10\frac{1}{2}$	82,50	82,64	82,41	82,25	82,59	82,67	82,62	82,45
$11\frac{1}{2}$	90,40	90,39	90,32	90,04	90,43	90.53	90,39	90,46
$12\frac{1}{2}$	98,10	98,07	98,14	98,23	98,29	98,09	98,31	98,25
$13\frac{1}{2}$	105,57	105,90	106,12	106,11	106,15	105,93	106,05	106,01
$14\frac{1}{2}$	113,54	113,58	113,98	113,85	113,92	113,79	113,83	113,84
$15\frac{1}{2}$	121,61	121,85	121,85	121,71	122,05	121,84	121,73	121,60
$16\frac{1}{2}$	129,40	129,66	129,66	129,51	129,74	129,63	129,59	129,45
$17\frac{1}{2}$	137,44	137,38	137,38	137,39	137,41	137,37	137,09	137,27
$18\frac{1}{2}$	144,28	145,19	145,19		144,99	145,15	145,17	144,95
$19\frac{1}{2}$	152,79	152,99	152,99		152,87	153,12	153,02	152,92
$20\frac{1}{2}$	161,24	160,83	160,83		160,73	160,85	160,81	160,86
$21\frac{1}{2}$	169,62				168,73	168,69	168,83	168,51
$22\frac{1}{2}$	176,65				176,36	176,39	176,50	176,30
$23\frac{1}{2}$					184,17	184,04	184,36	184,00
$24\frac{1}{2}$					191,89	191,89	192,07	191,88
$25\frac{1}{2}$					199,79	199,91	199,82	199,58
$26\frac{1}{2}$						207,70	207,55	207,55
$27\frac{1}{2}$						215,41	215,29	
$28\frac{1}{2}$						222,85	222,87	
$29\frac{1}{2}$						230,62	230,86	
$30\frac{1}{2}$						238,47	239,21	
$31\frac{1}{2}$						246,37		
$32\frac{1}{2}$						254,03		
$33\frac{1}{2}$						262,87		

Tabelle 19. Kombinationsdifferenzen des Endzustandes.

	$4 \to 1$, $^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Sigma$.		$4 \to 1$, $^2\Pi_{3/2} \to {}^2\Sigma$.		$5 \to 1$, $^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Sigma$.		$5 \to 1$, $^2\Pi_{3/2} \to {}^2\Sigma$.	
J	$R_2(J-1) - Q_1(J)$	$Q_2(J-1) - P_1(J)$	$R_2(J-1) - Q_1(J)$	$Q_2(J-1) - P_1(J)$	$R_2(J-1) - Q_1(J)$	$Q_2(J-1) - P_1(J)$	$R_2(J-1) - Q_1(J)$	$Q_2(J-1) P_1(J)$
$1\frac{1}{2}$	11,46	11,44	11,17		11,18	11,34	11,10	
$2\frac{1}{2}$	19,19	19,22	19,22	18,99	19,36	19,34	19,48	19,84
$3\frac{1}{2}$	27,19	27,07	27,05	27,11	27,05	27,31	27,32	27,54
$4\frac{1}{2}$	35,15	35,10	34,82	34,59	34,92	35,00	35,18	35,01
$5\frac{1}{2}$	42,88	42,71	42,72	42,66	42,71	42,77	42,82	42,77
$6\frac{1}{2}$	50,59	50,42	50,73	50,39	50,55	50,60	50,69	50,61
$7\frac{1}{2}$	58,58	58,40	58,38		58,33	58,50	58,54	58,39
$8\frac{1}{2}$	66,26	66,01	66,23	65,98	66,09	66,16	66,16	66,19
$9\frac{1}{2}$	74,03	73,89	73,87	73,92	73,87	73,94	73,88	73,97
$10\frac{1}{2}$	81,77	81,84	81,87	81,65	81,62	81,65	81,74	81,86
$11\frac{1}{2}$	89,40	89,43	89,40		89,47	89,54	89,43	89,44
$12\frac{1}{2}$	97,31	97,29	97,27	97,23	97,24	97,22	97,33	97,16
$13\frac{1}{2}$	104,95	104,95	105,10		105,18	105,08	104,88	104,97
$14\frac{1}{2}$	112,74	112,79	112,79	112,62	112,95	112,85	112,72	112,56
$15\frac{1}{2}$	120,42	120,55	120,46		120,60	120,46	120,45	120,55
$16\frac{1}{2}$	128,12	128,28	128,27		128,23	128,29	128,16	128,25
$17\frac{1}{2}$	135,90	135,96	136,20			136,12	136,10	135,99
$18\frac{1}{2}$	143,66	143,85	143,89			143,83	143,83	143,75
$19\frac{1}{2}$	151,34	151,38	151,80			151,46	151,49	151,53
$20\frac{1}{2}$	159,24	159,39	159,26			159,39	159,24	159,19
$21\frac{1}{2}$	166,83	166,99	166,97			166,93	166,92	166,95
$22\frac{1}{2}$	174,72	174,83	174,66			174,72	174,71	174,67
$23\frac{1}{2}$	182,96	182,85	182,26			182,20	182,41	
$24\frac{1}{2}$	189,96	190,13	190,33			190,10	190,27	
$25\frac{1}{2}$	197,20	197,40				197,84	197,76	
$26\frac{1}{2}$	205,19	205,51				205,55	205,58	
$27\frac{1}{2}$	213,12	213,27				213,20	213,35	
$28\frac{1}{2}$	220,78						220,87	
$29\frac{1}{2}$	228,78						228,62	
$30\frac{1}{2}$	236,26						236,31	

Tabelle 20. Kombinationsdifferenzen des Endzustandes.

	$6 \rightarrow 2$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.		$7 \rightarrow 2$, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.	
J	$R_2(J-1) - Q_1(J)$	$Q_2(J-1) - P_1(J)$	$R_2(J-1) - Q_1(J)$	$R_2(J-1) - P_1(J)$
$1\frac{1}{2}$	11,56	11,66		
$2\frac{1}{2}$	19,34	19,37		19,25
$3\frac{1}{2}$	27,25	27,26		26,79
$4\frac{1}{2}$	34,66	34,81		34,69
$5\frac{1}{2}$	42,27	42,39		42,36
$6\frac{1}{2}$	50,04	50,09		50,02
$7\frac{1}{2}$	57,88	58,08		57,64
$8\frac{1}{2}$	65,61	65,62		65,42
$9\frac{1}{2}$	73,47	73,10		73,22
$10\frac{1}{2}$	80,88	80,95		80,74
$11\frac{1}{2}$	88,64	88,67	88,74	88,50
$12\frac{1}{2}$	96,13	96,37		
$13\frac{1}{2}$	103,73	104,10	104,02	103,87
$14\frac{1}{2}$	111,73	111,75	111,51	111,72
$15\frac{1}{2}$	119,39	119,38	119,27	119,46
$16\frac{1}{2}$	126,94		126,86	127,17
$17\frac{1}{2}$	134,56			135,04
$18\frac{1}{2}$	142,32			142,64
$19\frac{1}{2}$	150,02			
$20\frac{1}{2}$	157,92			

den nochmaligen Druck der Zählerreihen zu vermeiden — davon hier abgesehen. Der einigermaßen mühsame Vergleich der entsprechenden $\Delta F(J)$-Serien — die in den drei Arbeiten verteilt zu finden sind — läßt einerseits in allen Banden die Einstimmigkeit der v''- und J''- bzw. K''-Numerierung, andererseits die Identität der Endrotationszustände der $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$- und $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Systeme zweifellos hervortreten. Von einer Neuberechnung der Molekülkonstanten wurde hier so lange abgesehen, bis die Arbeit über die Analyse von weiteren CO^+-Banden, vor allem die der Kombinationsbanden $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ im Laboratorium von Groningen beendigt sein wird.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im *Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago* unter der Leitung des Herrn Prof. Robert S. Mulliken ausgeführt. Die Auswertung der Platten usw. erfolgte im *Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest*, welches einen Teil seiner Ausrüstung dem *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Széchenyi Gesellschaft* verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.)

Über den Zeemaneffekt der Kometenschweifbanden.

Von **R. Schmid** und **L. Gerö** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1933.)

Die Kometenschweifbanden $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ (5,0), (6,0), (7,0) und (8,0) wurden in Magnetfeldern zwischen 15000 und 28000 Gauß angeregt und in den verschiedenen Ordnungen eines 6,5 m-Gitters photographiert. Alle beobachtbare Linien spalten sich in symmetrische Dublette auf. Der theoretische Wert des Dublettabstandes $2\,\Delta\,\nu_{norm}$ wird nur bei kleinen Werten der Rotationsquantenzahl erreicht. Die Aufspaltungen im System $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ sind durchwegs kleiner als im System $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$. Obwohl in der Bande (8,0) eine Störung vorliegt, konnten gegen den anderen, ungestörten Banden keine systematische Abweichungen festgestellt werden.

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden die Aufnahmen der CO^+-Banden, die bei einer ungefähr 50stündigen Expositionszeit in den ersten bis dritten Ordnungen des 6,5 m-Rowlandschen Konkavgitters (aufgestellt im *Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago*) mit und ohne Magnetfelder gemacht worden sind. Im Magnetfelde diente als Lichtquelle die mit hochgespannten Gleichstrom betriebene Entladungsanordnung von Back („Back-box"). Die Magnetpole selbst wurden als Kathoden, eine Wolframstange als Anode angewendet. Käufliche Kohlensäure strömte (unter einem Drucke von ungefähr 15 mm Hg) fortwährend durch die Entladung. Die Spektren enthielten neben CO^+- auch CO- und CO_2-Banden und manche Eisenlinien, die zur Kontrolle der Feldstärken einbezogen werden konnten. Die angewendeten Felder variierten zwischen 15000 und 28000 Gauß.

Die Identifizierung der Linien der Banden $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$, (5,0), (6,0), (7,0) und (8,0) erfolgte auf Grund der Messungsergebnisse Costers[1]). Seine gekürzten Zweigsymbole wurden in der vorliegenden Arbeit durch die international gebrauchten ersetzt.

---

[1]) D. Coster, H. H. Brons und H. Bulthuis, ZS. f. Phys. **79**, 787, 1932.

	Gekürzt	International
$^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$	$P_1(J)$	$P_2(J)$
	$Q_1 P_2(J)$	$Q_2(J) + {}^Q P_{21}(J+1)$
	$Q_2 R_1(J)$	${}^R Q_{21}(J) + R_2(J-1)$
	$R_2(J)$	${}^S R_{21}(J)$
$^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$	$P_1(J)$	${}^O P_{12}(J)$
	$Q_1 P_2(J)$	$P_1(J+1) + {}^P Q_{12}(J)$
	$Q_2 R_1(J)$	$Q_1(J) + {}^Q R_{12}(J-1)$
	$R_2(J)$	$R_1(J)$

Alle beobachtbaren Linien spalten sich in Dublette auf. Im System $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ erreicht der Abstand der Dublettkomponente seinen maximalen Wert $2\,\Delta\nu_{\text{norm}}$ nur bei kleinen Werten der Rotationsquantenzahl J. Bei größeren J-Werten und im System $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ ist die Aufspaltung durchwegs kleiner. Obwohl in manchen Fällen die beiden Hälften des Dubletts einigermaßen ungleich erscheinen, konnte keine regelhafte Asymmetrie festgestellt werden. Im Durchschnitt muß man daher das Dublett als symmetrisch ansehen. Polarisationseffekte konnten auch nicht beobachtet werden.

Die Messung des Dublettabstandes unterliegt einer nicht vernachlässigbaren Fehlerquelle, die hier kurz besprochen werden soll.

Der innere Rand der Dublettlinien ist immer schärfer als der äußere. Dies ist aus den Aufnahmen zu sehen, die am besten exponiert sind; und zwar an den Stellen, wo keine störende Überlagerung mit fremden Linien vorliegt und wo auch der Hintergrund frei ist von kaum auflösbaren Linienkomplexen des CO_2-Spektrums. Schematisch könnte man vielleicht die Schwärzungsverteilung eines Dubletts nach dem Muster der Fig. 1 verbildlichen. An der Innenseite des Dublettbildes ist der Verlauf der Schwärzung steiler. Auf verschieden stark exponierten Aufnahmen läßt er den Abstand der Schwärzungsschwerpunkte der einzelnen Dublettkomponente (bei denselben Linien und Feldstärken) verschieden groß erscheinen. Durch Ausmessen mit dem Komparator bekommt man auf schwächeren Aufnahmen meistens kleinere, an stark exponierten Bildern dagegen durchwegs größere $\Delta\nu$-Werte. Dadurch erklärt sich der Befund, daß die mehr geschwärzten niedrigen Ordnungen in derselben Aufnahme größere Auf-

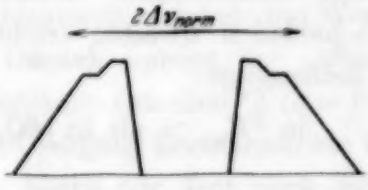

Fig. 1.

spaltungen erkennen lassen. Der Effekt wirkt dem allgemein bekannten „Schrumpfungseffekt“[1]) entgegen.

Um die verschiedenen Aufnahmen miteinander vergleichen zu können, wurden die $\Delta\nu$-Werte (an den einzelnen Linien gemessen und in Wellenzahlen umgerechnet) durch $\Delta\nu_{norm} = 4{,}67 \cdot 10^{-5}$ H Gauß, das gerade zu der angewendeten Feldstärke gehört, dividiert. D. h., daß alle Aufnahmen auf die Feldstärke 21400 Gauß ($\Delta\nu_{norm} = 1$) reduziert worden sind. Dies Verfahren birgt die Annahme in sich, daß die Aufspaltungen der Bandenlinien proportional zur Feldstärke seien. Sie konnten sicherlich innerhalb der Grenzen der — wie oben erörtert wurde, nicht allzu kleinen — Beobachtungsfehler angenommen werden. Eine Betrachtung dieser $\Delta\nu/\Delta\nu_{norm}$-Werte für verschiedene Banden ergab die Unabhängigkeit der Aufspaltungen von der Vibrationsquantenzahl so, daß auch über verschiedene Banden gemittelt werden konnte. Auf diese Weise erhielt man für die Linien der einzelnen Zweige einen $\Delta\nu/\Delta\nu_{norm}$-Wert als arithmetisches Mittel von ungefähr 10 bis 15 unabhängigen Daten, die eine große Variation betreffs der Schwärzung und des Abstandes umfaßten. Trug man die so erhaltenen und reduzierten Aufspaltungen als Funktion der Rotationsquantenzahl auf, so ließ sich schon ein regelmäßiger Verlauf wahrnehmen, der nur durch örtliche Schwankungen — deren Ursache wohl in den oben erwähnten Überlagerungen zu suchen ist — gestört zu sein schien. Um auch diese zu eliminieren, wurde die folgende Ausgleichmethode angewendet: In der Reihe $\Delta\nu/\Delta\nu_{norm}$ bildete man arithmetische Mittelwerte aus je fünf benachbarten Zahlen. In der Tabelle 1 ist in der Spalte $\Delta\nu/\Delta\nu_{norm}$ der Mittelwert (an der Stelle der dritten Zahl, also bei dem Mittelpunkt der fünf addierten Zahlen) als Funktion der Rotationsquantenzahl J und der Zweige angegeben. Die danach stehende Spalte stellt die Zahl der unabhängigen Einzelbeobachtungen dar, die zur Mittelwertbildung herangezogen wurden.

Wie die Daten der Tabelle 1 zeigen, nehmen die Dublettaufspaltungen mit zunehmender Rotationsquantenzahl allmählich ab. In den verschiedenen Zweigen ergibt sich für die Größe des Dublettabstandes die Reihenfolge:

$$^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$$

in $^SR_{21} >$ als in $[^RQ_{21} + R_2] >$ als in $[Q_2 + {}^QP_{21}] >$ als in P_2,

$$^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$$

in $R_1 >$ als in $[Q_1 + {}^QR_{12}] >$ als in $[P_1 + {}^PQ_{12}] >$ als in $^OP_{12}$.

[1]) Dieser besteht darin, daß die Schwärzungsmaxima bei ungenügender Auflösung (schwache Felder, kleinere Dispersion der niedrigen Ordnungen des Gitters usw.) sich einander zu nähern scheinen.

Dabei verlaufen analoge Zweige der zwei Systeme $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ und $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$, wie z. B. $^sR_{21}$ und R_1, P_2 und $^oP_{12}$ usw. einander sehr ähnlich, nur die Daten des letzteren sind immer etwas kleiner. Während die Zweige des $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems den maximalen Wert des $\Delta\nu/\Delta\nu_{norm}$ ungefähr als 2,0 anzeigen, weisen die Zweige des Systems $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ auf das Maximum von etwa 1,8 hin. Daß die ersten drei bis vier Zahlen in allen Zweigen etwas kleiner sind als die entsprechenden Maxima, muß wahrscheinlich dadurch erklärt werden, daß die Linien, die zu den sehr kleinen J-Werten gehören, immer schwächer sind, als die anderen; dadurch dürfen sie der oben geschilderten Verzerrung des Aufspaltungsbildes viel mehr unterliegen als jene. Setzt man sich über einige kleinere Unregelmäßigkeiten (zur Zeit

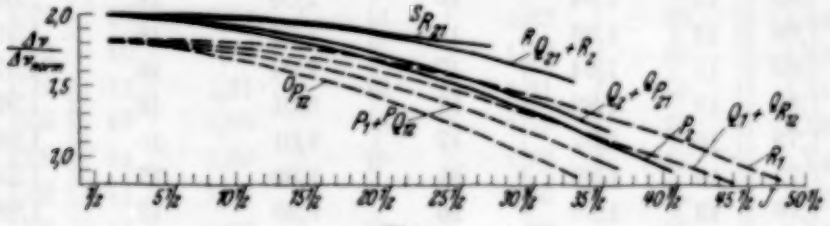

Fig. 2.

noch unbekannten Ursprungs) hinweg, so könnte in den acht Zweigen der Kometenschweifbanden der Verlauf der Dublettaufspaltung — natürlich nur schematisch — in der Fig. 2 veranschaulicht werden.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Bande (8,0) zugewendet, die nach Coster eine Störung des $^2\Pi_{1/2}$-Zustandes aufweist. Betreffs des Verlaufes und der Größe des Dublettabstandes konnten aber keine systematische Abweichungen nachgewiesen werden. Auch die von Coster als „überzählig" bezeichneten Bandenlinien weisen keine durch Beobachtungsfehler unerklärbare Unregelmäßigkeiten auf. (Diese überzähligen Linien sind ja bekanntlich schwächer als die anderen, wodurch eine gewisse Verminderung des Dublettabstandes hier denkbar ist.)

Das störende Niveau ist — wie durch die Costersche Arbeit gezeigt wird — sehr wahrscheinlich mit dem Niveau $^2\Sigma$ identisch, welches zum Wert 14 der Endvibrationsquantenzahl v'' gehört. Danach würden die „überzähligen" Linien der Bande $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ (0,8) Übergänge zwischen $^2\Sigma$ ($v = 14$) und $^2\Sigma$ ($v = 0$) darstellen. Ob aber der $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang Zeemaneffekte in der Größenordnung $2\,\Delta\nu_{norm}$ aufweisen mag, bleibt zur Zeit noch eine offene Frage. Eine Antwort zu geben scheint noch dadurch erschwert, daß die $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden der ersten negativen Kohlengruppe — die natürlich auch auf denselben Aufnahmen, die die Zeemaneffekte der Kometenschweif-

Tabelle 1. Zeemaneffekt der Linien der Kometenschweifbanden. $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	$P_2(J)$		$Q_2(J) + {}^QP_{21}(J+1)$		$R_{Q_{21}}(J) + R_2(J-1)$		$S_{R_{21}}(J)$	
	$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\text{norm}}}$		$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\text{norm}}}$		$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\text{norm}}}$		$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\text{norm}}}$	
½					2,10	7	1,80	1
1½	2,03	1	1,98	9	1,82	8	1,90	1
2½	1,94	8	1,75	13	1,98	8	1,98	3
3½	1,97	11	1,95	15	1,94	8	2,02	3
4½	1,94	13	1,97	15	2,00	9	2,04	2
5½	1,92	14	2,01	16	2,01	12	2,06	2
6½	1,89	15	1,94	16	2,00	16	2,00	3
7½	1,86	13	1,96	17	2,02	16	1,99	7
8½	1,83	15	1,94	17	2,04	16	1,97	7
9½	1,80	16	1,89	17	2,01	16	1,99	7
10½	1,79	15	1,82	17	2,01	16	1,99	7
11½	1,77	13	1,80	11	1,99	17	1,99	8
12½	1,76	13	1,78	16	1,99	17	1,98	10
13½	1,74	14	1,75	16	1,97	17	1,98	11
14½	1,74	12	1,72	16	1,99	17	1,96	10
15½	1,73	13	1,75	12	1,97	17	1,94	11
16½	1,71	14	1,72	15	1,97	12	1,91	14
17½	1,68	12	1,70	15	1,94	17	1,89	13
18½	1,66	15	1,69	15	1,94	17	1,86	11
19½	1,63	10	1,67	15	1,92	16	1,86	15
20½	1,60	14	1.65	15	1,90	11	1,86	13
21½	1,57	14	1,62	15	1,84	14	1,88	9
22½	1,56	14	1,60	12	1,82	15	1,85	7
23½	1,53	13	1,58	15	1,78	15	1,85	5
24½	1,50	12	1,56	11	1,77	15	1,84	2
25½	1,49	14	1,54	15	1,74	15	1,84	1
26½	1,47	15	1,53	15	1,74	15		
27½	1,45	14	1,53	12	1,72	12		
28½	1,43	12	1,51	12	1,70	15		
29½	1,42	12	1,50	14	1,68	13		
30½	1,38	11	1,47	12	1,65	15		
31½	1,33	4	1,43	13	1,64	15		
32½	1,29	4	1,39	12	1,60	12		
33½	1,26	1	1,33	9	1,58	12		
34½			1,26	3	1,57	12		
35½			1,25	5	1,51	11		
36½			1,22	3	1,44	8		
37½					1,45	7		
38½								

Tabelle 1. Zeemaneffekt der Linien der Kometenschweifbanden.
$^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$.

J	$^OP_{12}(J)$		$P_1(J+1) + {}^PQ_{12}(J)$		$Q_1(J) + {}^QR_{12}(J-1)$		$R_1(J)$	
	$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{norm}}$		$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{norm}}$		$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{norm}}$		$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{norm}}$	
½							1,80	2
1½			1,82	4			1,85	2
2½	1,80	3	1,85	8	1,81	6	1,84	2
3½	1,76	8	1,83	7	1,82	8	1,87	2
4½	1,75	9	1,81	11	1,83	9	1,86	3
5½	1,73	8	1,78	15	1,83	9	1,86	3
6½	1,73	10	1,74	14	1,82	10	1,84	4
7½	1,73	10	1,73	13	1,83	11	1,83	11
8½	1,72	11	1,71	15	1,81	12	1,81	11
9½	1,69	10	1,69	15	1,79	14	1,83	12
10½	1,69	14	1,69	15	1,77	14	1,84	10
11½	1,68	11	1,68	14	1,76	15	1,83	9
12½	1,65	15	1,67	11	1,72	15	1,84	11
13½	1,62	11	1,65	14	1,71	14	1,82	10
14½	1,62	14	1,62	15	1,70	15	1,79	14
15½	1,59	13	1,58	14	1,68	15	1,76	15
16½	1,56	13	1,56	15	1,66	15	1,74	13
17½	1,53	14	1,53	15	1,63	14	1,70	14
18½	1,51	12	1,52	15	1,60	15	1,69	15
19½	1,47	11	1,50	14	1,58	11	1,66	14
20½	1,45	11	1,51	15	1,56	15	1,64	14
21½	1,42	12	1,50	11	1,55	15	1,66	14
22½	1,38	12	1,49	15	1,54	15	1,64	14
23½	1,35	9	1,47	14	1,54	15	1,62	11
24½	1,31	3	1,46	10	1,52	14	1,60	13
25½	1,23	9	1,43	12	1,51	15	1,60	15
26½			1,41	14	1,48	15	1,55	12
27½			1,36	10	1,46	15	1,55	13
28½			1,33	8	1,42	12	1,52	13
29½					1,39	14	1,51	12
30½					1,37	12	1,49	13
31½					1,34	7	1,46	12
32½					1,31	5	1,45	8
33½					1,26	2	1,41	12
34½					1,22	5	1,40	10
35½					1,19	2	1,35	4
36½							1,28	5
37½							1,22	3
38½							1,21	2

banden enthalten, vorhanden sind, — keinen Einfluß des Magnetfeldes anzeigen.

Bringt zwar der Spektralbereich der $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden bis zu viermal kleinere Aufspaltungen (ausgedrückt in $\Delta\lambda$ oder in Plattenmillimeter) mit sich, als im Bereiche der $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden, so ist es doch unwahrscheinlich, daß Effekte von der Größenordnung $2\,\Delta\nu_{norm}$ der Beobachtung gänzlich entgangen sein sollten.

Wie die vorläufigen Berechnungen zeigen, lassen sich die in der Fig. 2 geschilderten Eigentümlichkeiten des Zeemaneffektes auf Grund der Hillschen Theorie[1]) ohne weiteres nicht voraussagen. Der quantitative Vergleich des Beobachteten mit den Hillschen Formeln wird später für die hier untersuchten CO^+-Banden mit den früher untersuchten[2]) [3]) NO-Banden gemeinsam gegeben werden.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im *Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago* unter der Leitung des Herrn Prof. Robert S. Mulliken ausgeführt. Die Auswertung der Platten usw. erfolgte im *Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest*, welches einen Teil seiner Ausrüstung dem *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Széchenyi Gesellschaft* verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

---

[1]) E. L. Hill, Phys. Rev. **34**, 1507, 1929.
[2]) B. Pogány u. R. Schmid, ZS. f. Phys. **49**, 162, 1928.
[3]) R. Schmid, ebenda **59**, 42, 1929.

Das vollständige Ramanspektrum des Benzols von 4100—5100 A.

Von **P. Grassmann** und **J. Weiler** [1]) in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1933.)

Mit einem Spektralapparat großen Auflösungsvermögens (40000) wird das Ramanspektrum des flüssigen Benzols zwischen 4100 und 5100 Å mit ungefilterter Hg-Erregung aufgenommen. Die Zuordnung ergibt 41 Ramanfrequenzen, von denen 18 neu mitgeteilt werden. Zwischen Ramanspektrum und ultrarotem Absorptionsspektrum besteht bis auf die zum Teil starken Intensitätsunterschiede vollständige Analogie. Die Mehrzahl der 41 Ramanfrequenzen können als einfache Kombinationen von 10 Grundfrequenzen gedeutet werden. Für die Zuordnung der Ramanlinie 984 cm^{-1} zu einem Kohlenstoffisotop 13 werden neue Argumente erbracht.

Einleitung und Problemstellung.

Einige Veröffentlichungen der letzten Zeit über die Ramanspektren von einigen schon von mehreren Autoren untersuchten Substanzen zeigten, daß bei Vervollkommnung der Aufnahmetechnik immer weitere Einzelheiten zur Beobachtung kommen konnten[2]). Diese Vervollkommnung kann einerseits durch eine monochromatische Anregung[3]) erreicht werden, um Zuordnungsschwierigkeiten zu beheben, andererseits auch durch Benutzung von Spektralapparaten größeren Auflösungsvermögens, um etwa bei ungefilterter Einstrahlung des Lichtes einer Hg-Lampe nahe zusammenfallende Ramanlinien trennen zu können oder wenigstens aus ihrer Struktur und Intensität die Koinzidenz mehrerer Streulinien zu erkennen. Um eine theoretische Deutung des Kernschwingungsspektrums des Benzols anzubahnen, werden in dieser Arbeit die Ergebnisse einer Untersuchung des Ramanspektrums des Benzols mit einem Spektralapparat hohen Auflösungsvermögens mitgeteilt.

---

[1]) Dem einen von uns (J. Weiler) ist der Aufenthalt in München durch ein Forschungsstipendium der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[2]) R. W. Wood u. G. Collins, Phys. Rev. **42**, 386, 1932.

[3]) R. W. Wood, ebenda **36**, 1421, 1431, 1930.

Experimentelle Methode.

Die verwendete Apparatur ist bereits in einer früheren Arbeit[1]) des einen von uns beschrieben worden. Es wurden zwei Spektrographen verwandt.

1. Ein Dreiprismenspektrograph von Steinheil. Öffnungsverhältnis 1 : 12,5. Dispersion bei 4560 Å 16,6 Å/mm entsprechend 80 cm^{-1}/mm und bei 4260 Å 10,8 Å/mm entsprechend 60 cm^{-1}/mm.

2. Ein großer, nach Angaben von Prof. Gerlach vom Institutsmechaniker Herrn Hörtensteiner gebauter Apparat mit einem geradsichtigen Prisma. Öffnungsverhältnis 1 : 20,5. Dispersion bei 4560 Å 9,9 Å/mm entsprechend 47,5 cm^{-1}/mm und bei 4260 Å 6,8 Å/mm entsprechend 37,5 cm^{-1}/mm.

Mit dem ersteren wurden bei einer Spaltweite von 25 und 37,5 μ Aufnahmen bis 26 Stunden ausgeführt, mit dem letzteren bis 80 Stunden, ohne daß weitere Einzelheiten zu erhalten waren. Im allgemeinen wurden Perutz-Perorto-Platten benutzt. Die schwächsten Ramanlinien wurden mit einer opta lumière-Platte (129) bei einer Spaltweite von 62,5 μ und 24stündiger Belichtung erhalten. Entsprechend dem ungefähren Auflösungsvermögen 40000 beträgt die Meßgenauigkeit von scharfen Ramanlinien $\pm$ 0,5 cm^{-1}, bei diffusen etwa $\pm$ 3 cm^{-1}. Die Genauigkeit der *auf Platte 129 erhaltenen schwächsten Ramanlinien beträgt* $\pm$ 5 cm^{-1}. *Sie sind in Tabelle 1 durch Kursivdruck hervorgehoben.* Die Aufnahmen wurden mit einem Zeiss-komparator, der Ablesungen auf 1 μ gestattet, vermessen. Besonders interessierende Einzelheiten wurden mit einem vom Institutsmechaniker Herrn Hörtensteiner gebauten selbstregistrierenden lichtelektrischen Mikrophotometer mit einem Übersetzungsverhältnis 1 : 40 und 1 : 6 und einer Spaltbreite 10 μ photometriert. Verwendet wurde reinstes Benzol von Kahlbaum (Benzolum Kahlbaum pro analysi, und zur Molekulargewichtsbestimmung 0605) für die Aufnahmen 15 und 16, und reinstes Benzol von Merck (kristallisierbar, thiophenfrei, pro analysi mit Garantieschein) für die Aufnahmen 12, 13, 14, 17, 18, 19 und 129.

---

[1]) P. Grassmann, ZS. f. Phys. **77**, 616, 1932 u. P. Grassmann, ebenda **82**, 765, 1933.

Experimentelle Ergebnisse.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Frequenzwerte der Primärlinien und deren Bezeichnung durch die Buchstaben *c* bis *q* sind dem Buche von K. W. F. Kohlrausch, „Der Smekal-Raman-Effekt" (Berlin, Springer, 1931), entnommen. Im Bereiche von 4100 bis 5100 Å wurden außer den stark überbelichteten Hg-Spektrallinien, die als Erregerlinien in Frage kommen, 115 Linien beobachtet und gemessen. Unter diesen sind 97 Ramanlinien, die mit keiner Hg-Linie koinzidieren; 3 Ramanlinien fallen mit Hg-Linien zusammen und die 15 weiteren Linien sind Hg-Linien. In der ersten Spalte sind sämtliche beobachteten Linien laufend durchnumeriert. Spalte 2 bringt deren Wellenzahlen in cm^{-1}. In der folgenden stehen die geschätzten Intensitäten in willkürlichen Einheiten (0 — 15). Die Bezeichnung *s* (scharf) und *d* (diffus) gibt die Struktur der Linie an. Die *nur* auf Platte 129 beobachteten Linien sind durch kursiven Druck hervorgehoben. Die entsprechenden Intensitätsangaben beziehen sich nur auf diese Platte, können also mit denen der anderen Aufnahmen nicht verglichen werden. Die in Spalte 4 durchgeführte Zuordnung zeigt, daß von den 100 Ramanlinien (einschließlich der mit Hg-Linien zusammenfallenden) 73 *einfach* zuzuordnen sind, während 27 von 2 oder 3 von verschiedenen Primärlinien herrührenden Ramanlinien gebildet werden. Die Diskussion in Spalte 6 zeigt jedoch, daß von den 130 erfolgten Zuordnungen nur 16 wegen der Koinzidenz mit anderen Ramanlinien zu etwas herausfallenden Werten führen. Diese sind in Spalte 4 der Tabelle 1 eingeklammert. Die Gewichte in Spalte 5 geben die Sicherheit der Beobachtung, beurteilt aus der Meßerfahrung von uns beiden, an. Sie wurden bei der Mittelwertbildung in Betracht gezogen. In den Bemerkungen (Spalte 6) wurde auf einige frühere Arbeiten[1]) Bezug genommen, die uns als die zuverlässigsten erschienen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen dieser Autoren zeigt die von uns erreichte Genauigkeit und die weitgehende Übereinstimmung in der Zuordnung, sowie die erzielte wesentliche Vervollständigung des Ramanspektrums. Durch die in dieser Untersuchung erreichte Auflösung können einige Unstimmigkeiten in der Zuordnung aufgeklärt werden. Am Ende der Tabelle sind die sich

[1]) *Literatur* zum Ramanspektrum des Benzols siehe am Ende von Tabelle 1.

aus der Zuordnung ergebenden 41 Ramanfrequenzen zusammengestellt. *Die 18 neu mitgeteilten Ramanfrequenzen sind durch Fettdruck hervorgehoben.* In der Klammer ($n \times$) wird angegeben, aus wieviel Zuordnungen der angegebene Mittelwert berechnet wurde. Auch nur einmal beobachtete Ramanfrequenzen sind nach dem Erweis von Fig. 1 (Photometerkurve von Platte 129) durchaus als gesichert zu betrachten. Drei

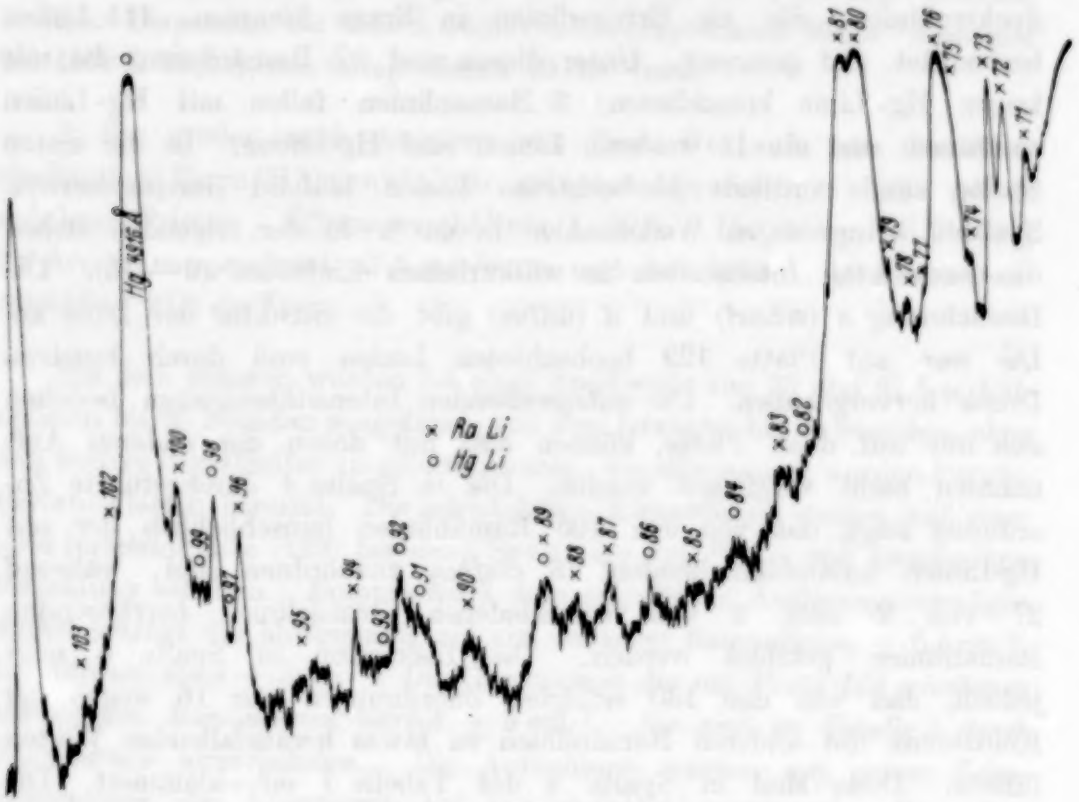

Fig. 1.
Ramanspektrum des Benzols von 4650—4950 Å. (Übersetzungsverhältnis des Mikrophotometers 1 : 6.)

weniger gesicherte Ramanfrequenzen sind eingeklammert. Die Koinzidenz der Ramanfrequenzen von etwa 400 cm^{-1} mit anderen etwa gleich intensiven Ramanlinien macht die Zuordnung im Falle ungefilterter Einstrahlung unsicher. Trotzdem ist diese Frequenz vor allem durch die Filteraufnahmen Woods (l. c.) als gesichert zu betrachten. Den später auszuführenden Berechnungen ist der von Wood angegebene Wert 400 cm^{-1} zugrunde gelegt. Zum späteren Vergleich der Ramanfrequenzen mit den Ergebnissen der Ultrarotspektroskopie wurden die Wellenlängen in μ (nur mit dem Rechenschieber errechnet) hinzugefügt.

Tabelle 1. Das vollständige Ramanspektrum des Benzols von 4100 bis 5100 Å.

Nr.	ν Wellenzahlen cm^{-1}	Intensität	Zuordnung	Gewicht	Bemerkungen
1	24 439,3	3	$q - 2949{,}1$	4	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren*).
2	24 404,7	2	$p - 2948{,}6$	2	
3	24 344	2 *d*	$o - 2949$	2	
4	(24 335)	(10)	$q - 3053$ Hg!	(1)	Koinzidenz mit einer Hg-Linie.
5	24 325	6 *d*	$q - 3063{,}4$	4	Deutlich getrennt von 24 335.
6	24 305	2 *d d*	$(k - 400)$ $p - 3048$	1	Die diffuse Struktur spricht für die Koinzidenz der Ramanlinien mittlerer Intensität $p - 3048$ und $k - 400$.
7	24 290	5 *d*	$p - 3063{,}4$	4	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren. Für die Ramanfrequenz 3052 immer höhere Werte als *S*.
8	24 243	2 *d*	$o - 3050$	2	
9	24 228	5 *d*	$o - 3065$ $(q - 3160)$	4	$q - 3160$ ist relativ schwach, kann also die Genauigkeit der Bestimmung von $o - 3065$ kaum beeinträchtigen, was dagegen umgekehrt der Fall ist.
10	24 201,0	2 *s*	$q - 3187{,}4$	4	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
11	*24 186*	*1 d*	$p - 3167$	*2*	Neu beobachtet.
12	24 166,3	1 *s*	$p - 3187$	3	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
13	24 146	2 *s*	Hg	4	
14	*24 124*	*1 d*	$o - 3169$	*2*	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren. (Ni., Da., Kr.).
15	24 099	5 *d*	$k - 606$ $(o - 3194)$	4	$o - 3194$ ist relativ schwach, kann also die Genauigkeit der Bestimmung von $k - 606$ kaum beeinträchtigen, was dagegen umgekehrt der Fall ist.
16	24 009	0	$k - 696$ $(m - 1583)$	1/2	$m - 1583$ ist relativ schwach zu erwarten. Außerdem wegen des Fehlens der intensiveren Ramanlinie $m - 1606$ unwahrscheinlicher als $k - 696$. (Wd. monochromatische Anregung 687).
17	23 930,5	2 *s*	$c + 992{,}6$	4	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
18	*23 921*	*0*	$(k - 787)$ $l - 1177$ $q - 3467$	1/2	$l - 1177$ kann nur sehr schwach sein. Die Zuordnung $k - 787$ ist möglich (Nr. 50). Außerdem ist die Zuordnung $q - 3467$ möglich. (Siehe auch Nr. 20 und 83.)
19	23 907	1 *d*	$i - 609$ $(k - 798)$	2	Die diffuse Struktur und der etwas herausfallende Wert 609 statt 606,8 spricht für die Möglichkeit einer Ramanlinie $k - 798$. (Siehe auch Nr. 51.)
20	*23 884*	*0*	$k - 821$ $p - 3469$	1/2	Die beiden Zuordnungsmöglichkeiten sind gleich wahrscheinlich. Zu $k - 821$ siehe Nr. 52. $o - 3468$ fehlt.
21	23 856	2 *d d*	$k - 849$	2	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren. Die Ramanfrequenz 849 ist deutlich diffus. (Siehe auch Nr. 53.)
22	23 726,6	1	$k - 978{,}8$	1	Photometerkurve der Feinstruktur von 992 siehe Fig. 3 a und 3 b.
23	23 721,4	3	$k - 984{,}0$	4	Von Ni. zuerst beobachtet, aber nicht zugeordnet.
24	23 712,8	12	$k - 992{,}6$	6	S. und Wd. messen zu kleine Werte wegen Nichtbeachtung des kurzwelligeren Begleiters.
25	23 700,2	1	$k - 1005{,}0$ $(q - 3686)$	1	Die Ramanfrequenz 1005 ist außerdem gesichert durch Nr. 31 und 59; $k - 3686$ wird nicht beobachtet.

*) Siehe Literatur auf S. 329.

Nr.	ν Wellenzahlen cm^{-1}	Intensität	Zuordnung	Gewicht	Bemerkungen
26	23 671	1/2	$i - 845$ $(k - 1034)$ $(p - 3683)$	1/2	Die Ramanfrequenz 1035 ist außerdem gesichert durch Nr. 61. Wegen 3683 siehe Nr. 25 und 27. $k - 3684$ nicht beobachtet.
27	*23 620*	*0 d*	*o — 3673*	*1/2*	Neu beobachtet.
28	*23 550*	*0*	*e + 612*	*1/2*	Auffallend geringe Intensität, obwohl von mehreren Autoren bereits beobachtet. (Wd. 23 544 = $e + 606$.)
29	23 531	2 d	$(i - 985)$ $k - 1174$	2	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren. Deutlich getrennt beobachtet.
30	23 524	6	$i - 992$	4	Die Zuordnung von S. und Kr. wird berichtigt.
31	23 511	0	$i - 1005$	1/2	Neu beobachtet.
32	*23 484*	*0*	$(i - 1032)$ $q - 3904$	*1/2*	Von den beiden Zuordnungen dürfte die Ramanlinie $i - 1032$ schwächer, also unwahrscheinlicher sein. $k - 3920$ nicht beobachtet.
33	*23 420*	*0*	$k - 1285$ $(p - 3933)$	*1/2*	1285 ist eine neu beobachtete Ramanfrequenz. Die entsprechende von e angeregte Linie kann wegen der Koinzidenz mit Nr. 68 nicht beobachtet werden. Die Zuordnung $p - 3933$ ist unwahrscheinlicher.
34	23 377	1/2	$k - 1328$ $(o - 3916)$	1	1328 ist eine neu beobachtete Ramanfrequenz (siehe auch Nr. 69). $o - 3916$ ist mit geringerer Intensität zu erwarten.
35	23 342	2 d	$h - 992{,}5$ $i - 1173{,}6$	3	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren. (Wd., Kr.)
36	23 301	2 d	$k - 1404$	2	
37	*23 256*	*0 d*	*k — 1449*	*1/2*	Neue Ramanfrequenz (siehe auch Nr. 74).
38	23 225	0	$k - 1480$	1	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren. (Wd., Kr.)
39	23 170	1	Hg	1	
40	23 120	4 d	$k - 1585$	3	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
41	23 099	4 d	$k - 1606$	3	
42	22 675	0	$k - 2030$	1	Neue Ramanfrequenz (siehe auch Nr. 89).
43	22 532	1 d	$e - 406$ $m - 3060$		Die diffuse Struktur deutet teils auf das unaufgelöste Ramanduplett $m - 3054$ und 3066, teils auf die Existenz der Ramanlinie $e - 406$. Bei ungefilterter Einstrahlung ist die Zuordnung (siehe auch Nr. 6) unzureichend. Bei monochromatischer Anregung (Wd.) 400.
44	*22 431*	*0*	*g — 608*	*1*	Übereinstimmende Zuordnung mit Wd.
45	22 410	1	$k - 2294$ $(m - 3182)$	2	Die Koinzidenz zweier Ramanlinien ermöglicht die gute Beobachtbarkeit der Streulinie.
46	22 388	1 *s*	$f - 607$	2	Übereinstimmende Zuordnung mit Wd.
47	22 331	8	$e - 607$ $(k - 2374)$	6	Die starke Ramanlinie $e - 607$ verdeckt die schwache 2374 (siehe Nr. 95).
48	22 250	2 d	$e - 688$ $k - 2455$	2	Die Koinzidenz der Ramanlinie $k - 2455$ mit $e - 688$ läßt die Streulinie intensiver erscheinen. Die Existenz der Ramanfrequenz 690 ist außerdem durch Nr. 16 gesichert.
49	*22 188*	*1 d*	*g — 851*	*1*	Übereinstimmende Zuordnung mit Wd.
50	22 159	3 d	$e - 779$ $k - 2546$	2	Die auffallend große Intensität deutet auf ein Zusammenfallen von zwei Ramanlinien. Wegen der Ramanfrequenz 780 siehe auch Nr. 18.
51	22 135	1 d	$e - 803$ $(f - 860)$	2	Der Wert $f - 860$ ist für die relativ intensive und gut beobachtbare Streulinie schlecht. Wegen der Möglichkeit der Existenz einer Ramanfrequenz 800 siehe auch Nr. 19.

Nr.	ν Wellenzahlen cm^{-1}	Intensität	Zuordnung	Gewicht	Bemerkungen
52	22 109	1	$e - 829$	1	Neue Ramanfrequenz (siehe auch Nr. 20).
53	22 089	4 d	$e - 849$ $k - 2616$	3	Die intensive Ramanlinie $e - 849$ verdeckt die schwächere Ramanlinie $k - 2616$. Die entsprechende von e angeregte Linie (Nr. 102). fällt ungünstig neben Hg 4916 Å. (Bei monochromatischer Anregung Wd. 2618).
54	22 046,8	2 s	$g - 992{,}4$	3	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
55	22 003	3 s	$f - 992{,}3$	4	
56	21 959	0 d	$e - 979$	1	Kurzwelligste Komponente der Feinstruktur von 992.
57	21 954	4	$e - 984$	3	Zuerst von W. beobachtet und zugeordnet.
58	21 946,0	15	$e - 992$	6	Die Auflösung der Feinstruktur ist wegen der geringeren Dispersion nicht so gut wie bei Nr. 24. Immerhin ist die Struktur im Meßmikroskop deutlich zu erkennen.
59	21 933	1 d	$e - 1005$	1	Siehe auch Nr. 25 und 31.
60	*21 921*	*0 d*	*$l - 3177$*	½	Neu beobachtet.
61	21 902	½	$e - 1036$	1	Siehe auch Nr. 26. Die Abweichung von dem von Wd. und Kr. angegebenen Wert beträgt $\sim 7\ cm^{-1}$.
62	21 860	0 d	$g - 1179$	2	Übereinstimmende Zuordnung mit Wd.
63	21 818	1 d	$f - 1177$	2	
64	21 779	1 d	$k - 2926$	2	Übereinstimmende Zuordnung mit Wd.
65	21 763,0	3 d	$e - 1176{,}4$	3	Durch Auflösung verbesserte Zuordnung.
66	21 755,8	6 d	$k - 2949{,}6$	3	
67	21 658,5	6 d	$k - 3046{,}9$	4	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
68	21 642,4	12	$(e - 1296)$ $k - 3063{,}0$	6	Die Zuordnung $e - 1296$ ist natürlich wegen der überwiegenden Intensität von $k - 3063$ unsicher. (Siehe aber Nr. 33.)
69	21 614	0	$e - 1324$	½	Neue Ramanfrequenz (siehe auch Nr. 34).
70	21 588	0	$i - 2928$	½	Neu beobachtet.
71	21 566,3	2	$i - 2949{,}8$	4	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
72	21 537,6	3 d	$e - 1400{,}4$ $k - 3167{,}8$	4	Die diffuse Struktur der schärfer zu erwartenden Ramanlinie 3167 deutet auf eine Koinzidenz mit $e - 1400$.
73	21 517,5	4 s	$k - 3187{,}9$	5	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
74	*21 490*	*0 d*	*$e - 1448$*	*1*	Neue Ramanfrequenz (siehe Nr. 37 u. Fig. 1).
75	21 466	1 d	$i - 3050$	2	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
76	21 452,8	6	$e - 1485$ $g - 1585$ $i - 3063{,}5$	5	Die überwiegende Intensität von $i - 3063{,}3$ überdeckt die beiden schwachen Ramanlinien $g - 1585$ und $e - 1485$. Die letztere ist außerdem durch Nr. 38 gesichert.
77	21 432	0	$g - 1607$	½	Neu beobachtet.
78	*21 410*	*0*	*$f - 1585$*	½	
79	*21 391*	*0*	*$f - 1604$*	½	
80	21 351,6	6	$e - 1586{,}5$ $i - 3164$	4	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
81	21 330	4 d	$e - 1608$ $i - 3186$	4	
82	21 261	0	Hg	1	Die Meßdaten für sämtliche Hg-Linien stimmen mit den von G. Wiedemann (Ann. d. Phys. **38**, 1041, 1912) gut überein.

Nr.	ν Wellenzahlen cm^{-1}	Intensität	Zuordnung	Gewicht	Bemerkungen
83	21 241	1	$e - 1697$ $k - 3464$	1	$e - 1697$, übereinstimmende Zuordnung mit Wd. Wegen der neuen Ramanfrequenz 3464 siehe auch Nr. 18 und 20.
84	21 167	1	Hg	2	Siehe Bemerkung zu Nr. 82.
85	*21 111*	*1 d*	*e — 1827*	*2*	Neue Ramanfrequenz. Siehe Fig. 1. Die von *k* angeregte Ramanlinie fällt in den Lichthof der stark überbelichteten Hg-Linie 4358 Å.
86	21 056	1	Hg	2	Siehe Bemerkung zu Nr. 82.
87	*21 002*	*2 d*	*k — 1936*	*2*	Neue Ramanfrequenz. Siehe Fig. 1. Die von *k* angeregte Ramanlinie fällt in den Lichthof der stark überbelichteten Primärlinie 4358 Å.
88	*20 950*	*1 d*	*e — 1988*	*2*	Neue Ramanfrequenz. Siehe Fig. 1. Die von *k* angeregte Ramanlinie fällt in den Lichthof der stark überbelichteten Primärlinie 4358 Å.
89	(20 908)	2 *d*	(*e* — 2030) Hg!	3	Koinzidenz mit einer schwachen Hg-Linie. Die neue Ramanfrequenz ist außerdem gesichert durch Nr. 42.
90	20 810	1 *d*	*e* — 2128	2	Neue Ramanfrequenz. Siehe Fig. 1.
91	20 732	2 *d*	Hg	3	Siehe Bemerkung zu Nr. 82.
92	20 710	3	„	4	
93	20 688	0 *d*	„	2	
94	*20 641*	*2*	*e — 2297*	*2*	Übereinstimmende Zuordnung mit Wd. Siehe Fig. 1.
95	*20 580*	*1 d d*	*e — 2358*	*1*	Neue Ramanfrequenz. Siehe Fig. 1 u. Nr. 47. Die Linie ist sehr breit. Die Struktur wird durch Schleierschwankungen vorgetäuscht.
96	20 484	1	*e* — 2454	3	Übereinstimmende Zuordnung mit Wd. und Kr. Deutlich getrennt von Hg 20 474. Siehe Fig. 1.
97	20 474	1	Hg	2	Siehe Bemerkung zu Nr. 82.
98	20 443	4	„	4	
99	20 410	0	„	1	
100	20 394	2	*e* — 2544	4	Übereinstimmende Zuordnung mit Wd. und Kr. Deutlich getrennt von Hg 20 410. Siehe Fig. 1.
101	20 335	12	Hg	4	
102	*20 320*	*2*	*e — 2618*	*1*	Liegt sehr nahe der intensiven Hg-Linie 20 335 (4916 Å). Siehe Nr. 53.
103	*20 250*	*0 s*	*e — 2688*	*½*	Neue Ramanfrequenz. Siehe Fig. 1.
104	20 154	2 *d*	Hg	3	Siehe Bemerkung zu Nr. 82.
105	20 111	½	„	1	
106	20 070	2	„	3	
107	20 011	½ *d*	*e* — 2927	2	Übereinstimmende Zuordnung mit Wd. u. Kr.
108	19 990	2 *s*	*e* — 2948	4	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
109	*19 948*	*0*	*f — 3047*	*2*	Neu beobachtet.
110	*19 931*	*½*	*f — 3064*	*1*	
111	(19 890)	2 *d*	(*e* — 3048) Hg!	2	Die Koinzidenz mit einer Hg-Linie ist an der erhöhten Intensität deutlich zu erkennen.
112	19 875	6	*e* — 3063	4	Übereinstimmende Zuordnung mit anderen Autoren.
113	19 776	0	*e* — 3162	2	
114	19 748	1	*e* — 3190	2	
115	19 298	1	*e* - 991	2	Neu beobachtet.

Zuordnungsergebnis.

ν cm^{-1}	$404_{(2\times)}$	$606{,}8_{(6\times)}$	$692_{(2\times)}$	**$(781_{(2\times)})$**	**$(802_{(2\times)})$**	**$824_{(2\times)}$**	$849_{(5\times)}$
Intensität	1 *d*	8	1	0	0	$^1/_2$	4 *d*
$\lambda\,\mu$	24,8	16,48	14,45	**(12,8)**	**(12,46)**	**12,14**	11,79
ν cm^{-1}	**$979_{(2\times)}$**	$984_{(3\times)}$	$992{,}5_{(8\times)}$	**$1005_{(3\times)}$**	$1034_{(3\times)}$	$1176_{(6\times)}$	**$1285_{(2\times)}$**
Intensität	1	2	15 *s*	1	1	4 *d*	0
$\lambda\,\mu$	**10,21**	10,16	10,08	**9,96**	9,68	8,51	**7,79**
ν cm^{-1}	**$1326_{(2\times)}$**	$1403_{(2\times)}$	**$1449_{(2\times)}$**	$1480_{(2\times)}$	$1585{,}4_{(5\times)}$	$1606{,}4_{(4\times)}$	$1697_{(1\times)}$
Intensität	$^1/_2$	2	0 *d*	0	12	8	0
$\lambda\,\mu$	**7,55**	7,11	**6,90**	6,75	6,31	6,22	5,90
ν cm^{-1}	**$1827_{(1\times)}$**	**$1936_{(1\times)}$**	**$1988_{(1\times)}$**	**$2030_{(2\times)}$**	**$2128_{(1\times)}$**	$2296_{(2\times)}$	**$2358_{(2\times)}$**
Intensität	$^1/_2$	1 *d*	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$ *d*	1	$^1/_2$ *d d*
$\lambda\,\mu$	**5,47**	**5,16**	**5,03**	**4,93**	**4,70**	4,36	**4,25**
ν cm^{-1}	$2455_{(2\times)}$	$2545_{(2\times)}$	$2618_{(2\times)}$	**$2688_{(1\times)}$**	$2927_{(3\times)}$	$2949_{(6\times)}$	$3049_{(7\times)}$
Intensität	1	1	2	$^1/_2$	1	4	8
$\lambda\,\mu$	4,07	3,92	3,83	**3,72**	3,42	3,39	3,28
ν cm^{-1}	$3063{,}6_{(8\times)}$	$3166{,}3_{(6\times)}$	$3187{,}4_{(8\times)}$	**$3467_{(3\times)}$**	**$3680_{(3\times)}$**	**$(3916_{(3\times)})$**	—
Intensität	12	3 *s*	4 *s*	0	0	0	—
$\lambda\,\mu$	3,26	3,16	3,14	**2,88**	**2,72**	**(2,55)**	—

Literatur zum Ramanspektrum des Benzols.

1) R. W. Wood, Phys. Rev. **36**, 1421, 1431, 1930; R. W. Wood u. G. Collins, ebenda **42**, 386, 1932. (Wd.)
2) J. Söderquist, ZS. f. Phys. **59**, 446, 1930. (S.)
3) H. Nisi, Japan. Journ. Phys. **6**, 1, 1930. (Ni.)
4) W. M. Dabadghao, Ind. Journ. Phys. **5**, 207, 1930. (Da.)
5) J. Weiler, ZS. f. Phys. **69**, 586, 1931. (W.)
6) P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **6**, 543, 1931. (Kr.)

Diskussion der Versuchsergebnisse.

A. Ramanspektrum und ultrarotes Absorptionsspektrum. Um einen Überblick über den Zusammenhang zwischen Ramanspektrum und dem ultraroten Absorptionsspektrum zu gewinnen, ist in Fig. 2 die von Bell[1]) erhaltene Absorptionskurve, ergänzt durch einige Meßpunkte von Coblentz[2]), für flüssiges Benzol wiedergegeben, und im gleichen Wellenlängenmaßstab die beobachteten Ramanfrequenzen, deren Intensitäten durch die Höhen der Striche gekennzeichnet sind, eingetragen. Den neu mitgeteilten schwachen Ramanfrequenzen (durch × besonders gekennzeichnet) entsprechen zum Teil intensive ultrarote Absorptionsmaxima (z. B. 2030 und 1988 cm^{-1} bei etwa 5 μ; 1827 cm^{-1} bei 5,5 μ; 1480 cm^{-1} bei 6,7 μ und 783 cm^{-1} bei 12,8 μ). Durch den methodischen Vorteil des Ramaneffektes gelingt mehrfach die Auflösung von im Ultraroten[3]) [4]) [5]) sehr breiten oder schwachen Banden. [Z. B. die C-H-Bande bei 3 μ; der Bande bei 10 μ und das Bandenspektrum zwischen 3,5 bis 5 μ (2000 bis 2900 cm^{-1}).] Die von Coblentz (l. c.) beobachtete starke Zunahme der Absorption bei 14 μ deutet auf eine ultrarote Frequenz bei $\sim$ 14,5 μ, die der schwachen Ramanlinie 692 cm^{-1} entsprechen würde. Messungen über 15 μ fehlen im Ultraroten. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß ein Vergleich von Ramanspektrum und ultrarotem Spektrum eine überraschend weitgehende Übereinstimmung in der Lage der Frequenzen aufweist. Nur in den zum Teil stark verschiedenen Intensitäten macht sich der grundlegende Unterschied der beiden optischen Effekte geltend. Mit diesem Ergebnis dürfte die Frage nach dem „vollständigen" Ramanspektrum des Benzols[6]) entschieden sein.

B. Ober- und Kombinationsfrequenzen im Ramanspektrum des Benzols. Vor dem Versuch einer Deutung der 41 Ramanfrequenzen des Benzols sei zunächst erwähnt, daß keine der beobachteten Ramanlinien durch eine Mehrfachstreuung erklärt werden kann. (Nur etwa 1988 (Nr. 88) durch $[e - 993] - 995$, was von einer Oberschwingung $e - 2 \times 994$ nicht zu unterscheiden wäre.) Auch Verunreinigungen können für die neuen Ramanlinien nicht verantwortlich gemacht werden. Die spektrale Empfindlichkeit von Ramanlinien anderer organischer Stoffe ist im Bereich von

---

[1]) F. K. Bell, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2811, 1925.
[2]) W. Coblentz, Publ. Carn. Inst. Washington **35**, 1, 1905.
[3]) J. F. Daugherty, Phys. Rev. **34**, 1549, 1929.
[4]) R. B. Barnes, Phys. Rev. **35**, 1524, 1930.
[5]) G. Buss, ZS. f. Phys. **82**, 445, 1933.
[6]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 615, 1930.

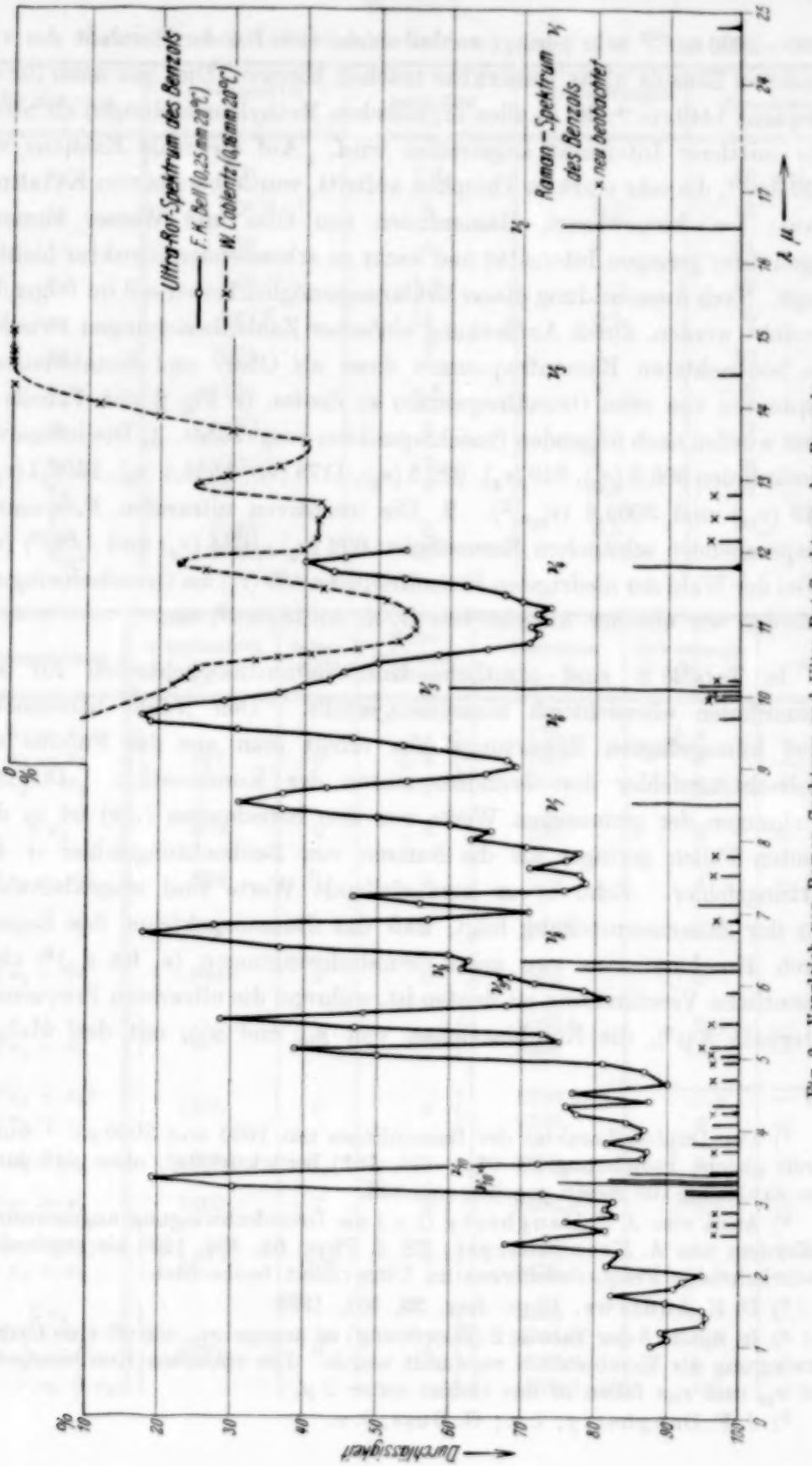

Fig. 2. Vergleich von Raman-Spektrum und Ultra-Rot-Spektrum des Benzols.

1700—2800 cm^{-1} sehr gering, so daß solche sich bei der Reinheit des verwendeten Benzols nicht bemerkbar machen können. Dies gilt auch für die Frequenz 1449 cm^{-1}, die in allen organischen Methylverbindungen als Streulinie mittlerer Intensität angetroffen wird. Auf die reale Existenz von 1030 cm^{-1}, die sehr stark in Thiophen auftritt, wurde bereits von Krishnamurti (l. c.) hingewiesen. Ramanlinien von Glas und Wasser kommen wegen ihrer geringen Intensität und leicht zu erkennenden Struktur nicht in Frage. Nach Ausscheidung dieser Erklärungsmöglichkeiten soll im folgenden versucht werden, durch Aufdeckung einfacher Zahlenbeziehungen zwischen den beobachteten Ramanfrequenzen diese als Ober- und Kombinationsfrequenzen von zehn Grundfrequenzen zu deuten (s. Fig. 2 und Tabelle 2). Diese wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt. 1. Die intensiven Ramanlinien 606,8 (ν_2), 849 (ν_4), 992,5 (ν_5), 1176 (ν_7), 1585,4 (ν_9), 1606,4 (ν_{9^*}), 3049 (ν_{10}) und 3063,6 (ν_{10^*})[1]). 2. Die intensiven ultraroten Frequenzen entsprechenden schwachen Ramanlinien 692 (ν_3), 1034 (ν_6) und 1480[2]) (ν_8). 3. Bei der Wahl der niedrigsten Benzolfrequenz 400 (ν_1) als Grundschwingung schließen wir uns der Ansicht von D. K. Andrews[3]) an.

In Tabelle 2 sind sämtliche Kombinationsmöglichkeiten für alle Ramanlinien übersichtlich zusammengestellt. Den jedem berechneten Wert hinzugefügten Erwartungsfehler erhält man aus der Summe der Beobachtungsfehler der Grundfrequenzen der Kombination. Die Abweichungen der gemessenen Werte von den berechneten ($\Delta\nu$) ist in den meisten Fällen geringer als die Summe von Beobachtungsfehler + Erwartungsfehler. Zehn etwas herausfallende Werte sind eingeklammert. Aus der Zusammenstellung folgt, daß das Ramanspektrum des Benzols durch Kombinationen von zehn Grundschwingungen (ν_1 bis ν_{9^*})[4]) ohne wesentliche Verstimmung zu deuten ist, während die ultraroten Frequenzen unterhalb 3 μ[5]), die Kombinationen von ν_{10} und ν_{10^*} mit den übrigen

---

[1]) Der Dupletteharakter der Ramanlinien um 1600 und 3060 cm^{-1} wurde durch gleiche Indizierung (9, 9*, — 10, 10*) berücksichtigt, ohne daß damit eine Erklärung für diesen gegeben sein soll.

[2]) Auch von J. F. Daugherty (l. c.) als Grundschwingung angenommen. Außerdem von A. Kronenberger, ZS. f. Phys. **63**, 494, 1930 als regelmäßig wiederkehrende Frequenzdifferenz im Ultraviolett beobachtet.

[3]) D. K. Andrews, Phys. Rev. **36**, 531, 1930.

[4]) In Spalte 5 der Tabelle 2 (Zuordnung) ist angegeben, wie oft eine Grundschwingung als Kombination verwandt wurde. Die *einfachen* Kombinationen von ν_{10} und ν_{10^*} fallen in das Gebiet unter 3 μ.

[5]) J. F. Daugherty, l. c.; G. Buss, l. c.

Tabelle 2.

Grund- und Kombinationsfrequenzen des Benzols.

Bezeichnung	ν beobachtet cm^{-1}	Intensität	Beobachtungsfehler	Zuordnung
ν_1	400	1 *d*	± 3	16 mal
ν_2	606,8	8	0,5	16 „
ν_3	692	1	3	21 „
ν_4	849	4 *d*	1	10 „
ν_5	992,5	15	0,5	9 „
ν_6	1034	1	3	10 „
ν_7	1176	4 *d*	1	6 „
ν_8	1480	0	4	7 „
ν_9	1585,4	12	1	8 „
$\nu_{9'}$	1606,4	8	0,5	4 „
ν_{10}	3049	8	0,5	—
$\nu_{10'}$	3063,6	12	1	6 „

Bezeichnung	ν beobachtet cm^{-1}	Intensität	Beobachtungsfehler	ν berechnet cm^{-1}	Erwartungsfehler	$\Delta\nu$
$\nu_7 - \nu_1$	781	0	± 4	776	± 4	+ 5
$\nu_8 - \nu_3$				788	6	− 7
$2\nu_3 - \nu_2$				778	6,5	+ 3
$2\nu_1$	802	0	4	800	6	+ 2
$(2\nu_2 - \nu_1)$	824	½	5	814	4	+ 10
$\nu_9 - \nu_2$	979	1	2	978,6	2,5	+ 0,4
$2\nu_3 - \nu_1$	984	2	2	984	9	0
$\nu_1 + \nu_2$	1005	1	2	1006,8	3,5	− 1,8
$2\nu_2 - \nu_3$				1006	5	− 1
$(\nu_2 + \nu_3)$	1285	0	5	1298,8	3,5	− 13,8
$2\nu_5 - \nu_3$				1293	4	− 8
$2\nu_3 - \nu_6$	1326	½	3	1318	9	+ 8
$2\nu_1 + \nu_2$	1403	2	2	1406,8	6,5	− 3,8
$(\nu_1 + \nu_6)$	1449	0 *d*	5	1434	6	+ 15
$\nu_2 + \nu_4$				1455,8	1,5	− 6,8
$2\nu_4$	1697	0	4	1698	2	− 1
$(\nu_3 + \nu_5)$				1684,5	3,5	− 13,5
$2\nu_9 - \nu_8$				1690,8	6	+ 6,2
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$				1698,8	6,5	− 1,8

Bezeichnung	ν beobachtet cm^{-1}	Intensität	Beobachtungsfehler	ν berechnet cm^{-1}	Erwartungsfehler	$\Delta\nu$
$2\nu_1 + \nu_6$	1827	1/2	5	1834,9	9	− 7
$3\nu_2$				1820,5	1,5	+ 6,5
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$	1936	1 d	5	1941	7	− 5
$2\nu_8 - \nu_6$				1926	11	+ 10
$2\nu_5$	1988	1/2	5	1985,0	1	+ 3,0
$\nu_1 + \nu_9$				1985,4	4	+ 2
$2\nu_3 + \nu_2$				1990,1	6,5	− 2,1
$\nu_4 + \nu_7$	2030	1/2	3	2025	2	+ 5
$\nu_5 + \nu_6$				2026,5	3,5	+ 3,5
$\nu_{10^*} - \nu_6$				2029,6	3,5	+ 0,4
$(2\nu_{9^*} - \nu_7)$				2036,3	2	− 6,8
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_6$	2128	1/2 d	5	2126	9	+ 2
$2\nu_9 - \nu_6$				2136,6	4	− 8,6
$\nu_3 + \nu_{9^*}$	2296	1	3	2298,4	3,5	− 2,4
$\nu_2 + \nu_3 + \nu_5$				2291,5	4	− 4,5
$2\nu_7$	2358	1/2 dd	5	2352	2	+ 6
$\nu_{10^*} - \nu_3$				2355,6	4	+ 2,4
$2\nu_8 - \nu_2$				2353	9	+ 5
$\nu_4 + \nu_{9^*}$	2455	1	2	2455,4	1,5	− 0,4
$\nu_{10^*} - \nu_2$				2456,8	1	− 1,8
$2\nu_3 + \nu_7$				2460	7	− 5
$2\nu_8 - \nu_1$				2460	11	− 5
$3\nu_4$	2545	1	2	2547	3	− 2
$\nu_3 + \nu_4 + \nu_5$				2543,6	4,5	+ 1,4
$\nu_6 + \nu_9$	2618	2	2	2619,4	4	− 1,4
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_9$	2688	1/2	5	2677,4	7	+ 10,6
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_{9^*}$				2698,4	6,5	− 10,4
$2\nu_2 + \nu_8$				2693	4	− 5
$2\nu_4 + \nu_5$				2690,5	2,5	− 2,5
$(2\nu_5 + \nu_3)$				2677	4	+ 11
$(2\nu_6 + \nu_4)$	2927	1	2	2917	7	+ 10
$(2\nu_8)$	2949	4	1	2960	8	− 11
$(2\nu_9)$	3166,3	3 s	0,5	3170,8	2	− 4,5
$\nu_3 + \nu_5 + \nu_8$				3164,5	7,5	+ 1,8
$\nu_1 + \nu_7 + \nu_9$				3161,4	5	+ 5
—	3187,4	4 s	0,5	—	—	—
$\nu_1 + \nu_{10^*}$	3467	0	4	3463,6	4	+ 3,4
$(\nu_2 + \nu_{10^*})$	3680	0	4	3670,4	1,5	+ 9,6
$\nu_4 + \nu_{10^*}$	3916	0	5	3912,6	2	+ 3,4

Grundschwingungen sind, eine bedeutend stärkere Verstimmung[1]) aufweisen. Dies kann als Stütze für die Auffassung angesehen werden, daß die Frequenzen ν_1 bis ν_{9}, dem Benzolkern (=C—C-Schwingung), dagegen ν_{10} und $\nu_{10'}$ der aromatischen $\gtrdot$C—H-Schwingung zuzuordnen sind, die bekanntlich eine stärkere Verstimmung[2]) aufweist.

Auf die weitere theoretische Deutung des Ramanspektrums des Benzols, die bekanntermaßen noch große Schwierigkeiten[3]) macht, wollen wir verzichten. Der Zweck unserer Untersuchung war, ein vollständiges und genaues Beobachtungsmaterial der theoretischen Analyse[4]) zur Verfügung zu stellen.

C. Die Feinstruktur der Ramanlinie 992,5 cm^{-1}. Ein weiterer wesentlicher Beitrag unserer Untersuchung sind die in Tabelle 1, Nr. 22 bis 25

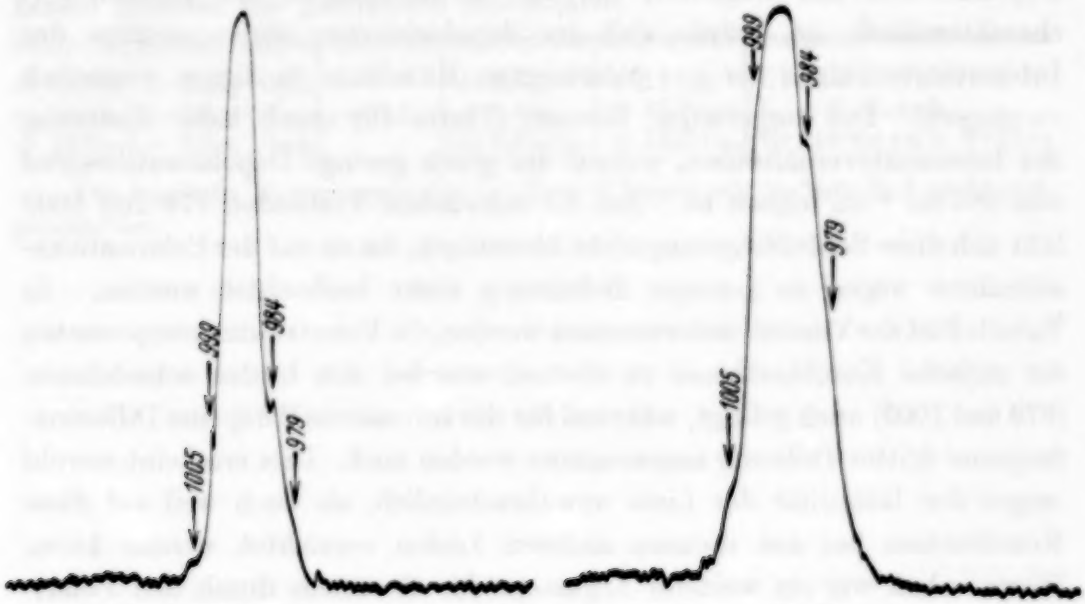

Fig. 3a. Fig. 3b.

Mikrophotometerkurve der Feinstruktur der Raman-Linie 992,5 cm^{-1}.
(Übersetzungsverhältnis 1 : 40.)

a) Schwächere Belichtung. b) Stärkere Belichtung.

und 56 bis 59 mitgeteilten als gesichert zu betrachtenden Teilmaxima der Ramanlinie 992,5. Um einen möglichst genauen Wert für die Hauptlinie zu erhalten, wurde während der Exposition ein Cu-Vergleichsspektrum aufphotographiert. Als Mittelwert einer Anzahl schwächer

[1]) Als Beispiel sei nur angeführt: 1,66 μ (6024 cm^{-1} = 2 ν_{10} — 74 cm^{-1}), 1,12 μ (8930 cm^{-1} = 3 ν_{10} — 210 cm^{-1}).

[2]) Siehe z. B. A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Wiener Akad. Ber. **138** [2b], 799, 1929.

[3]) G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931, S. 100.

[4]) L. Tisza, ZS. f. Phys. **82**, 48, 1933.

belichteter Streuaufnahmen ergab sich 992,5 ± 0,3 cm^{-1}. Die Photometerkurve der von 4047 erregten Linie (s. Fig. 3a und 3b) zeigt bei geeignet gewählten Aufnahmebedingungen den intensivsten Trabanten 984 cm^{-1} von der Hauptlinie deutlich getrennt. Diese ist sehr scharf, ihre Halbwertbreite beträgt 3 bis 4 cm^{-1} [1]). Der Abstand des Trabanten beträgt 8,5 ± 0,4 cm^{-1}. Die Frequenzwerte der Komponenten 978 und 1005 stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den von Leslie und Howlett[2]) mitgeteilten überein.

Zur Deutung der Feinstruktur versuchten wir zunächst durch Polarisationsanalyse des gestreuten Lichtes zu entscheiden, ob diese durch Rotationszweige der Hauptschwingungslinie 992,5 zu erklären seien. Bei völliger Depolarisation der Begleiter, die für Rotationslinien im Ramaneffekt charakteristisch ist, würde sich im depolarisierten Streuspektrum das Intensitätsverhältnis der gut polarisierten Mittellinie zu diesen wesentlich verringern. Der ausgeführte Versuch (Platte 19) ergab keine Änderung des Intensitätsverhältnisses, woraus der gleich geringe Depolarisationsgrad von 984 cm^{-1} zu folgern ist. Auf die schwachen Trabanten 779 und 1005 läßt sich diese Schlußfolgerung nicht übertragen, da sie auf der Polarisationsaufnahme wegen zu geringer Belichtung nicht beobachtet wurden. In Tabelle 2 ist der Versuch unternommen worden, die Feinstrukturkomponenten als einfache Kombinationen zu deuten, was bei den beiden schwächsten (979 und 1005) auch gelingt, während für die intensivste (984) eine Differenzfrequenz dritter Ordnung angenommen werden muß. Dies erscheint sowohl wegen der Intensität der Linie unwahrscheinlich, als auch weil auf diese Kombination bei den meisten anderen Linien verzichtet werden kann. Hierin sehen wir ein weiteres Argument für die schon durch den Polarisationsgrad nahegelegte Schlußfolgerung, für die Linie 984 eine gleichartige Schwingung des Benzolkernes anzunehmen wie für die Hauptlinie 992,5 cm^{1} [3]), mit dem Unterschied, daß der schwingende Benzolkern ein Kohlenstoffisotop C_{13} enthält. Trotz der geringen Häufigkeit des Isotops C_{13} [4]) würde die Wahrscheinlichkeit eines Komplexes $C_5^{12}C^{13}$ zu einer beobachtbaren Streulinie[5]) ausreichen, so daß eine Intensitätsmessung der Linie 984 zu 992,5 aussichtsreich erscheint zu einer Bestimmung der Häufigkeit des Kohlenstoffisotops C^{13}.

---

[1]) P. Grassmann, ZS. f. Phys. **82**, 767, 1933.
[2]) E. Leslie u. M. Howlett, Nature **128**, 796, 1931.
[3]) J. Weiler, ZS. f. Phys. **72**, 206, 1931.
[4]) A. S. King u. R. T. Birge, Phys. Rev. **34**, 376, 1929.
[5]) W. Gerlach, Ber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 1932, S. 39, 1. Heft.

Herr Prof. Dr. W. Gerlach sind wir für die freundliche Bereitstellung der Mittel des Instituts und für sein großes Interesse an dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

München, Physikalisches Institut der Universität.

Nachschrift bei der Korrektur. Eine uns erst nach Absendung des Manuskripts bekannt gewordene Arbeit von E. und L. Bloch (C. R. **196**, 1787, 1933) über die Feinstruktur der Ramanlinie 992 cm^{-1}, veranlaßt uns, auf die Unsymmetrie des Schwärzungsabfalles (nach Rot) in Fig. 3a, b durch den Pfeil 999 hinzuweisen. Die sichere Bestätigung von ein oder mehreren Komponenten im Abstand 3 bis 7 cm^{-1} ist bei der benutzten Auflösung (die gleiche wie bei uns) ohne exakte Intensitätsanalyse nicht möglich. Wir geben eine Zusammenstellung der Meßergebnisse in $\Delta\nu$ von der Hauptlinie. Die in Klammern hinzugefügten Zahlen bedeuten die geschätzten Intensitäten.

— 12,5(5)	— 8,5(5)	0(10)		+ 7,5(5)	+ 13,0(0)	Leslie u. Howlett
— 13,8(0)	— 6,8(1)	0	+ 3,1?	+ 8,4(2)	+ 13,7(0)	L. u. E. Bloch
— 13,5(1)	— 8,5(2)	0(15)		+ 6,5(1½)	+ 12,5(½)	Grassmann u. Weiler

Die fragliche Komponente bei $\sim$ 6 cm^{-1} haben wir in Tabelle 1 nicht aufgenommen.

Über ein Triplettbandenspektrum von Aluminiumhydrid.

Von **W. Holst** in Stockholm.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1933.)

Es wird über eine neue Triplettbande bei Aluminiumhydrid berichtet. Diese Bande entspricht einem $^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi_i$-Übergang, wo der $^3\Pi_i$-Term dem Fall b nahesteht. Aus der Intensitätsverteilung zwischen den Multiplettkomponenten wird gezeigt, daß der Term verkehrt ist. Die Bande zeigt Prädissoziation für $k > 25$, woraus eine Dissoziationsarbeit $D \leqq 0{,}52$ Volt berechnet wird. Die beiden neuen Niveaus $^3\Sigma$ und $^3\Pi_i$ werden im Niveauschema des Aluminiumhydrids eingeordnet.

§ 1. Einleitung. Vom Aluminiumhydrid kennt man bisher vier Bandensysteme: das intensive $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-System im violetten Teil des Spektrums, die zwei $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Systeme im ultravioletten Teil und schließlich die Interkombinationsbande $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ im Blaugrün gelegen [Hulthén, Rydberg und Bengtsson[1])].

Wie schon kürzlich mitgeteilt ist[2]), gelang es uns, zwei weitere Bandensysteme zu erhalten, die wir dem Molekül AlH zuschreiben. Das eine Bandensystem zeigt nur die (0, 0)-Bande und liegt bei 3800 Å. Diese Bande besteht aus engen Tripletten und ist der NH-Bande bei 3360 Å sehr ähnlich.

Die Analyse dieser Bande wird hier mitgeteilt. Das andere Bandensystem besteht aus zwei nach Violett abschattierten Bandengruppen, die bei 3600 Å gelegen sind. Eine Analyse dieser Banden wird demnächst ausgeführt.

§ 2. Experimentelles. Die intensivste Leuchtquelle für das Bandensystem bei 3800 Å ist ein gewöhnlicher Al-Bogen in Wasserstoffatmosphäre bei reduziertem Druck. Weil aber die Cyanbande bei 3880 Å die AlH-Bande völlig überlagert, war es unmöglich, wie gewöhnlich, einen Kohlenstab als obere Elektrode zu benutzen. (Der zur Cyanbildung nötige Stickstoff rührt aus dem Hahnfett her.) Anstatt dessen haben wir dann Aluminium als obere Elektrode benutzen müssen. Dies ist aber mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Teils wird die obere Elektrode durch die Hitze ganz weich und bildet Tropfen, die den Bogen kurzschließen, und teils muß der Bogen, um überhaupt brennen zu können, so kurz sein, daß das Licht sehr schwach wird.

---

[1]) E. Hulthén, R. Rydberg, E. Bengtsson, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925; **51**, 889, 1928; **52**, 275, 1928; **59**, 540, 1930.

[2]) W. Holst, Nature **132**, 207, 1933.

Durch Verwendung einer oberen Elektrode mit großem Durchmesser und mit intensiver Wasserkühlung haben wir nach 12 Stunden eine gut exponierte Platte in zweiter Ordnung eines 6,5 m-Konkavgitters (0,94 Å/mm) erhalten. Die Cyanbanden sind ganz schwach und wirken nicht auf die Analyse störend ein.

§ 3. Struktur der Bande. Die AlH-Bande besteht aus je drei P- und R-Zweigen, die sich symmetrisch um die Nullinie ausbreiten, und gehört also einem Molekül mit $r' \simeq r''$. Etwa in der Mitte der Bande findet sich ein dichter Haufen Linien, die wir als die drei Q-Zweige gedeutet haben. Die Linien sind aber nicht genügend aufgelöst und haben sich daher leider der Messung entzogen.

Dieser Haufen überlagert völlig die Umgebung der Nullinien, so daß eine direkte Numerierung der Zweige unmöglich war.

Dicht auf der langwelligen Seite dieses Haufens findet sich eine schwächere Anhäufung von Linien, die anscheinend die Q-Zweige der (1, 1)-Bande sind. Eine Ausmessung war wegen der kleinen Intensität nicht möglich. Keine andere Banden dieses Systems sind beobachtet worden.

Die Multiplettaufspaltung in den Zweigen, die für $k = 6$ etwa 5 cm^{-1} ist, sinkt allmählich mit höheren k-Werten und zeigt, daß die Bande dem Fall b nahesteht.

Eine direkte Numerierung der Zweige war wegen der Anhäufung der Q-Zweige nicht möglich. Mit einer ganz ausgeprägten Störung aber, die in beiden Zweigen hervortritt, ließen sich die Zweigglieder relativ zueinander festlegen. Die gestörten Linien müssen $R_{(k)} P_{(k)}$ (bzw. $R_{(k-1)} P_{(k+1)}$) entsprechen, wenn die Störung von dem unteren (bzw. oberen) Zustande herrührt.

Aus der Struktur der Bande und den intensiven Q-Zweigen ist einleuchtend, daß das System einem ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$- oder ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$-Übergang entspricht. Ein ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$-Übergang wäre nur möglich, wenn die Q-Zweige von schwächerer Intensität wären.

Der ${}^3\Pi$-Zustand nach dem Fall b ist ebenso wie der ${}^3\Sigma$-Zustand in drei Unterniveaus aufgeteilt, mit $j = k - l$, $j = k$ und $j = k - l$, wo die drei Unterniveaus durch $\Sigma = 0, \pm 1$ gekennzeichnet werden (Π_1, Π_0, Π_{-1}).

Bekanntlich ist der Anfangsterm jedes Teilniveaus nach Fall b durch $k \geqq \Lambda$ gegeben. Hierdurch wird es möglich, aus den ersten Linien der einzelnen Zweige zu entscheiden, ob das System einem ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$- oder ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$-Übergang entspricht. In unserem Falle, wo wir den Zweigen gegen kleinere k nur bis zu $k = 5$ folgen können, ist dies aber leider nicht

möglich. Eine andere Methode, um zwischen den beiden Alternativen zu entscheiden, besteht darin, daß man die Intensität der entsprechenden Glieder der P- und R-Zweige vergleicht, weil die Intensität nach der Hönl-Londonschen Formel gegeben ist [Weizel[1])].

Diese Formeln ergeben:

$$\Lambda' - \Lambda'' = +1, \qquad \frac{J_R}{J_P} = \frac{\dfrac{(j''+2+\Lambda'')(j''+1+\Lambda'')}{4(j''+1)}}{\dfrac{(j''-1-\Lambda'')(j''-\Lambda'')}{4j''}},$$

$$\Lambda' - \Lambda'' = -1, \qquad \frac{J_R}{J_P} = \frac{\dfrac{(j''+2-\Lambda'')(j''+1-\Lambda'')}{4(j''+1)}}{\dfrac{(j''-1+\Lambda'')(j''+\Lambda'')}{4j''}}.$$

Für unseren Fall wird bei

$$^3\Pi \to {}^3\Sigma, \quad \frac{J_P}{J_R} = \frac{j''-1}{j''+2}, \quad \text{d.h.} \quad J_R > J_P,$$

$$^3\Sigma \to {}^3\Pi, \quad \frac{J_P}{J_R} = \frac{j''+1}{j''}, \quad \text{d.h.} \quad J_R < J_P.$$

Auf unseren Platten ist jetzt der P-Zweig, insbesondere für kleine k-Werte, bedeutend intensiver als der R-Zweig, woraus wir schließen können, daß das System einem Übergang $^3\Sigma \to {}^3\Pi$ entspricht.

Eine Stütze dafür geben die Konstanten der Rotationsgleichung. Diese zeigen, daß eine Aufspaltung nur im unteren Term vorliegt, und weil

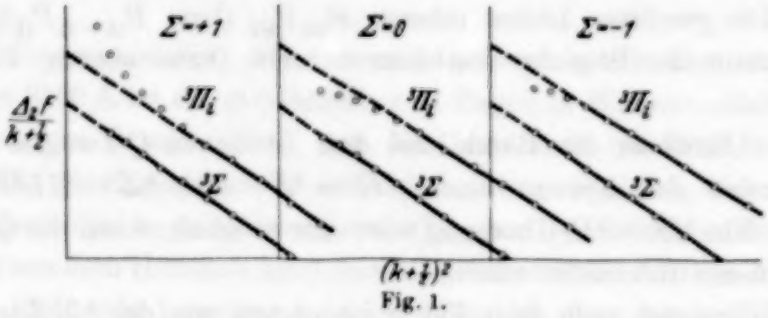

Fig. 1.

jetzt die größte Aufspaltung in dem $^3\Pi$-Term zu erwarten ist, muß dieser Term der untere sein.

Noch weitere Stützen ergeben sich darin, daß für kleine k-Werte die gemessenen Werte von $\Delta_2 F''_{(k)}/k+\frac{1}{2}$ eine bedeutende Abweichung von der Gleichung (2) zeigen (Fig. 1), während die Werte von $\Delta_2 F'_{(k)}/k+\frac{1}{2}$ linear wie

[1]) W. Weizel, Bandenspektren. Handb. d. Exper.-Phys.

Gleichung (2) verlaufen. Diese Abweichung ist nämlich als eine l-Entkoppelung des Leuchtelektrons zu deuten und muß wahrscheinlicherweise dem $^3\Pi$-Term zugeschrieben werden.

§ 4. Der Anfangsterm $^3\Sigma$. Für einen $^3\Sigma$-Term gilt nach Mulliken[1]) die folgende Rotationstermgleichung:

$$F = \nu_0 + B'_v[k(k+1)+G] + \tfrac{1}{2}\gamma[j(j+1) - k(k+1) - S(S-1)] + D'_v k^2(k+1)^2 + F'_v k^3(k+1)^3. \quad (1)$$

Keine Aufspaltung ist bei diesem Term für mäßige k-Werte zu beobachten. Eine solche Aufspaltung in die drei Unterniveaus ($S = 0, \pm 1$) muß mit steigendem k-Wert anwachsen und nähert sich 0 für $k = 0$. In Fig. 2 haben wir die Multiplettaufspaltung der Bande aufgetragen. Ein Ansteigen der Kurven für hohen k-Wert wird dann durch die Aufspaltung des $^3\Sigma$-Terms erklärt. Diese Aufspaltung wird erst für $k > 21$ merkbar. Weil jetzt die Bande Prädissoziation für R (25) und P (27) zeigt, läßt sich diese Aufspaltung nicht weiter verfolgen.

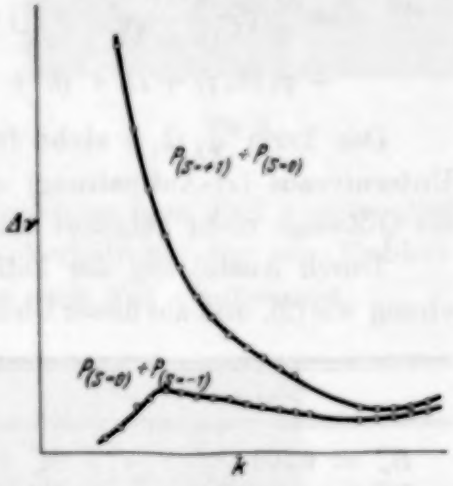

Fig. 2.

Der Ausdruck $\frac{1}{2}\gamma[j(j+1) - k(k+1) - S(S+1)]$ in Gleichung (1) wird also gleich 0 für $k < 21$. G ist konstant für alle drei Unterniveaus eines $^3\Sigma$-Termes. Wir können daher aus Gleichung (1) die Differenz bilden:

$$\Delta_2 F''(k) = 4B'_v(k+\tfrac{1}{2}) + 8D'_v(k+\tfrac{1}{2})^3 + 12F'_v(k+\tfrac{1}{2})^5 + \cdots \quad (2)$$

und hieraus lassen sich die Konstanten graphisch ermitteln. Die folgenden Konstanten wurden erhalten:

	B'_v	D'_v	F'_v
$^3\Sigma$	6,759	− 0,000 436	$-0{,}81 \cdot 10^{-8}$

Die Prädissoziation rührt aus dem $^3\Sigma$-Zustand her, wo die Terme für $k > 25$ prädissoziiert sind. Nach Hulthén und Rydberg[2]) können wir dann angenähert die Dissoziationsarbeit dieses Termes zu $D \leqq 0{,}52$ Volt berechnen.

[1]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **3**, 107, 1930.
[2]) E. Hulthén, R. Rydberg, Nature **131**, 470, 1933.

Der $^3\Sigma$-Term zeigt weiter eine ausgeprägte Störung bei $k = 19$. Obschon diese Störung so stark ist, daß die gestörten Linien $P(20)$ $R(18)$ sich nicht unter den übrigen überlagernden Linien erkennen ließen, ließ sie sich doch nicht auf weitere Niveaus verfolgen.

Der Ursprung der Störung muß ein höherer $^3\Sigma$- oder $^3\Pi$-Term sein, der vielleicht repulsiv ist und daher nicht in Emission hervortreten kann.

§ 5. Der Endzustand $^3\Pi$. Für den Endzustand $^3\Pi$, der dem Fall b nahesteht, gibt Mulliken die folgende Rotationstermformel an:

$$F = B_v'' [k(k+1) - \Lambda'' + G)$$
$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{A \cdot \Lambda''}{k(k+1)} + \gamma\right)[j(j+1) - k(k+1) - S(S+1)]$$
$$+ \varphi_i(k, j) + D_v'' k^3 (k+1)^3 + F_v'' k^3 (k+1)^3 + \cdots$$

Der Term $\varphi_i(k, j)$ steht für die Aufspaltung des Π-Terms in zwei Unterniveaus (Λ-Aufspaltung) und läßt sich hier nicht bestimmen, weil die Q-Zweige nicht aufgelöst sind.

Durch Ausbildung der Differenzen $\Delta_2 F''(k)$ erhalten wir eine Gleichung wie (2), und aus dieser Gleichung lassen sich die Konstanten ermitteln.

$^3\Pi_{+1}$	$^3\Pi_0$	$^3\Pi_{-1}$
$B_v'' = 6{,}703$	$B_v'' = 6{,}704$	$B_v'' = 6{,}721$
$D_v'' = -0{,}0004$	$D_v'' = -0{,}0004$	$D_v'' = -0{,}000\,426$
$F_v'' = -0{,}35 \cdot 10^{-8}$	$F_v'' = -0{,}835 \cdot 10^{-8}$	$F_v'' = -2{,}12 \cdot 10^{-8}$

$^3\Sigma$: $\omega_0 = 1683\ \mathrm{cm}^{-1}$, $r_0 = 1{,}605$ Å — $^3\Pi$: $\omega_0 = 1688\ \mathrm{cm}^{-1}$, $r_0 = 1{,}61$ Å

In Fig. 2 haben wir die Multiplettaufspaltung der Zweige aufgezeichnet. Diese geben für $k < 21$ direkt die Aufspaltung des $^3\Pi$-Termes, weil diejenige des $^3\Sigma$-Termes hier unmerkbar ist. Auffallend ist das starke Abfallen der Aufspaltung $^3\Pi_0 - {}^3\Pi_{-1}$ bei $k = 7$. Dies Abfallen muß deutlicherweise $^3\Pi_{-1}$ zugeschrieben werden. So ein Verhalten des $^3\Pi$-Termes muß durch die selbständige l-Entkoppelung erklärt werden, indem der $^3\Pi$-Zustand von dem Fall b in den Fall d übergeht. Der Fall d bedeutet, daß die Präzession von l um die Molekülachse derartig gestört wird, daß sich eine Komponente ϱ in die Richtung der Rotationsachse bildet. In der Formel für die Rotationsenergie kommt dies nach Weizel[1]) durch ein Glied $-\varrho \cdot k$ in dem B_v''-Term zum Ausdruck ($\varrho \leqq l$). Hier ist ϱ die Komponente von l in der Richtung der Rotationsachse. Aus der Fig. 1 ist ersichtlich, daß

[1]) l. c.

$\varrho_{-1} < 0$, ϱ_0 und $\varrho_{+1} > 0$ sind. Genauere Werte können nicht aus den Messungen entnommen werden.

Durch Extrapolation zeigt es sich, daß ${}^3\Pi_0$ und ${}^3\Pi_{-1}$ bei $k = 0$ zusammenfallen, während die Aufspaltung ${}^3\Pi_{+1} - {}^3\Pi_0 = 10{,}9\ \mathrm{cm}^{-1}$ wird.

Die drei Multiplettkomponenten treten mit verschiedener Intensität hervor. Leider ist aber auf unserer Platte die Bande von Eisenlinien und teils von Cyanbanden überlagert, so daß nur einzelne Linien sich photometrieren ließen. Diese Photogramme werden in Fig. 3 und 4 gezeigt. Das Intensitätsverhältnis zwischen den drei Komponenten zeigt sich im Mittel als etwa 7 : 9 : 10, wo 10 zu der kurzwelligen Komponente gehört.

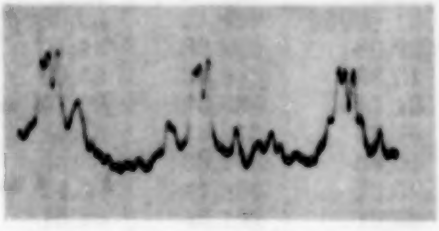

Fig 3.

Bisher scheint noch kein Ausdruck für die Intensitätsverteilung zwischen den Multiplettkomponenten eines Triplettsystems nach Fall *b* entwickelt zu sein. Dagegen hat Mulliken[1]) die Verhältnisse für ein Dublettsystem nach Fall *b* und ein Triplettsystem nach Fall *a* untersucht.

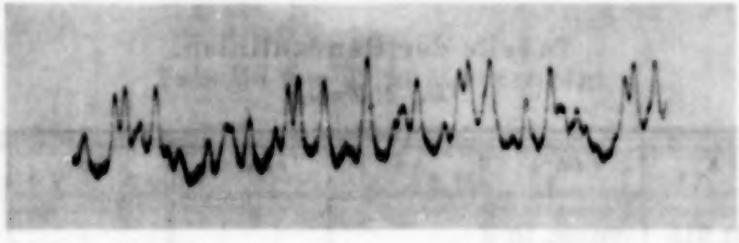

Fig. 4.

Die Intensität einer Emissionslinie ist $J = g' \cdot \nu^4 \cdot i \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$. Hier ist g' konstant für alle Multiplettkomponenten einer Bande nach Fall *b*. ν^4 steht für die emittierte Frequenz und kann für enge Triplette als konstant für alle Komponenten betrachtet werden. Der Intensitätsfaktor i ist für den Dublettübergang nach Mulliken gegeben:

$$P\left(\tfrac{1}{2}\right) \quad \left(R\left(\tfrac{1}{2}\right)\right) i = \frac{2\,(k+1)\,(k^2 - \Sigma)}{k\,(2k+1)},$$

$$P\left(-\tfrac{1}{2}\right) \left(R\left(-\tfrac{1}{2}\right)\right) i = \frac{2\,(k-1)\,(k^2 - \Sigma)}{k\,(2k-1)}.$$

[1]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **3**, 101, 1931.

Für $k = 10$ ergibt sich

$$\frac{P\left(\frac{1}{2}\right)}{P\left(-\frac{1}{2}\right)} = \frac{10{,}5}{9{,}5} = 1{,}105$$

und für $k = 20$

$$\frac{P\left(\frac{1}{2}\right)}{P\left(-\frac{1}{2}\right)} = \frac{20{,}5}{19{,}5} = 1{,}05.$$

D. h. also, daß $P\left(\frac{1}{2}\right)$ intensiver ist als $P\left(-\frac{1}{2}\right)$.

Für den Fall *a* (Triplett) ist:

$$P_2 \quad i = 2(k+1),$$

$$P_1 \quad i = 2k\,\frac{2}{k},$$

$$P_0 \quad i = 2(k-1) - \frac{8}{k-1}.$$

Für $k = 10$ ergibt sich $P_2 : P_1 : P_0 = 22 : 19{,}8 : 16{,}1$.

Auch hier wird der Term mit dem positiven Σ-Wert der intensivste sein. Hieraus haben wir dann analog geschlossen, daß in unserem Falle ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi_{+1}$ der intensivste Übergang ist. Weil jetzt der ${}^3\Pi$-Term der untere ist, muß dieser Term, wie aus dem Termschema ersichtlich ist, verkehrt sein, ${}^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi_i$.

Tabelle der Bandenlinien.

Der *R*-Zweig.

$k + 1/2$	λ Å	ν cm^{-1}	λ Å	ν cm^{-1}	λ Å	ν cm^{-1}
4	3801,915	26295,10				
5	0,049	308,01	3800,964	26301,68	3801,014	26301,33
6	3798,127	21,32	3798,850	16,31	3798,943	15,67
7	96,192	34,74	96,777	30,68	96,894	29,87
8	94,248	48,23	94,734	44,86	94,874	44,12
9	92,295	61,80	92,706	58,94	92,839	58,02
10	90,342	75,38	90,694	72,94	90,822	72,04
11	88,389	88,98	88,695	86,85	88,817	86,00
12	86,438	26402,58	86,707	26400,70	86,823	99,89
13	84,511	16,02	84,747	14,37	84,848	26413,66
14	82,593	29,41	82,797	27,98	82,897	27,29
15	80,675	42,82	80,867	41,48	80,958	40,84
16	78,787	56,03	78,957	54,84	79,046	54,32
17	76,925	69,08	77,057	68,15	77,145	67,53
18						
19	73,190	95,91	73,295	94,54	73,345	94,19
20	71,385	26507,95	71,486	26507,24	71,564	26506,69
21	69,630	20,30	69,736	19,54	69,802	19,10
22	67,904	32,44	68,003	31,75	68,082	31,19
23	66,218	44,32	66,321	43,59	66,411	42,96
24	64,591	55,78	64,713	54,93	64,801	54,31

Tabelle der Bandenlinien.

Der *P*-Zweig.

$k+1/2$	λ Å	ν cm^{-1}	λ Å	ν cm^{-1}	λ Å	ν cm^{-1}
5	3821,546	26160,03	3822,475	26153,67	3822,523	26153,27
6	23,520	46,52	24,248	41,54	24,362	40,76
7	25,442	33,38	26,034	29,34	26,168	28,42
8	27,327	20,51	27,828	17,09	27,959	16,20
9	29,180	7,88	29,598	5,03	29,732	4,10
10	31,002	26095,45	31,360	26093,02	31,489	26092,15
11	32,790	83,29	33,102	81,16	33,230	80,29
12	34,553	71,30	34,829	69,42	34,945	68,61
13	36,291	59,49	36,521	57,92	36,638	57,13
14	37,994	47,92	38,212	46,43	38,313	45,75
15	39,674	36,52	39,865	35,23	39,966	34,55
16	41,323	25,34	41,494	24,19	41,586	23,56
17	42,949	14,33	43,105	13,28	43,192	12,69
18	44,452	3,56	44,692	2,54	44,776	1,97
19	46,128	25992,83	46,237	25992,10	46,326	25991,49
20						
21	49,123	72,61	49,210	72,02	49,245	71,79
22	50,600	62,64	50,680	62,11	50,756	61,59
23	52,066	52,77	52,151	52,19	52,218	51,74
24	53,495	43,14	53,583	42,55	53,660	42,03
25	54,919	33,56	55,009	32,95	55,090	32,41
26	56,310	24,20	56,436	23,36	56,523	22,77

Tabelle der Termdifferenzen.

$^3\Sigma$.

$k+1/2$	$S=+1$	$S=0$	$S=-1$
5	147,98	148,06	
6	174,80	174,77	174,90
7	201,36	201,45	201,45
8	227,72	227,77	227,94
9	253,92	253,92	253,92
10	279,93	279,89	279,89
11	305,69	305,69	305,71
12	331,28	331,28	331,28
13	356,53	356,45	356,53
14	381,49	381,57	382,32
15	406,30	406,25	406,29
16	430,69	430,65	430,76
17	454,75	454,87	454,84
18			
19	503,08	502,44	502,70
20			
21	547,69	547,52	547,31
22	569,80	569,64	569,60
23	591,55	591,40	591,22
24	612,64	612,38	612,28

$k+1/2$	$^3\Pi_{+1}$	$^3\Pi_0$	$^3\Pi_{-1}$
5	148,58		
6	174,63		
7	200,81	199,22	199,49
8	226,86	225,65	225,77
9	252,78	251,84	251,97
10	278,51	277,78	277,78
11	304,08	303,52	303,43
12	329,49	328,93	328,87
13	354,66	354,29	354,29
14	379,50	379,14	379,11
15	404,07	403,79	403,79
16	428,49	428,20	428,15
17	452,47	452,30	452,35
18	476,25	476,05	476,04
19			
20	523,30	522,52	522,40
21	545,31	545,13	545,10
22	567,53	567,35	567,36
23	589,30	589,20	589,16
24	610,76	610,64	610,55
25	631,58	631,57	631,54

§ 6. Einordnung von den Triplettniveaus in das Niveauschema. Die Zuordnung der Singuletterme des Aluminiumhydrids zu den Termen des Aluminiumatoms und des Wasserstoffatoms ist früher von Mulliken[1]), Hulthén und Bengtsson (l. c) ausgeführt worden (Fig. 4).

Der Grundterm $^1\Sigma$ und der $^1\Pi$-Term dissoziieren in einen der beiden ^2P-Zustände des Aluminiumatoms und ein unangeregtes Wasserstoffatom. Von den beiden oberen $^1\Sigma$-Termen geht der untere wahrscheinlich zu dem ^2S-Term, während der obere $^1\Sigma$-Term zu einem der beiden ^2P-Terme geht. In Fig. 4 ist diese Zuordnung gezeigt.

Aus dem Grundzustand des Aluminiumatoms ^2P hat Mulliken[2]) außer dem $^1\Sigma$- und dem $^1\Pi$-Term des Aluminiumhydrids einen $^3\Pi$- und einen $^3\Sigma$-Term vorausgesagt. Diese Terme sind in Fig. 5 eingezeichnet. Der $^3\Pi$-Term soll stabil sein und ist zwischen dem $^1\Sigma$- und dem $^1\Pi$-Term gelegen. Der $^3\Sigma$-Term aber ist repulsiv und kann daher nicht in Emission hervortreten. Weitere Terme kommen für den ^2P-Zustand nicht in Frage, weil aus einem P-Elektron sich nur ein Σ- und ein Π-Term bilden lassen. Aus einem S-Elektron läßt sich nur ein Σ-Term bilden.

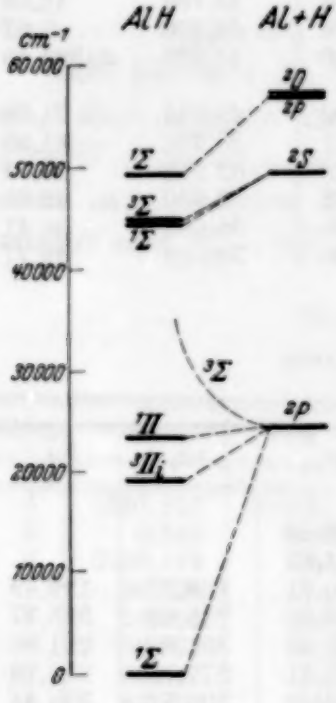

Fig. 5.

Den neuen $^3\Pi$-Term in dem System $^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi_i$ betrachten wir jetzt als mit dem hypothetischen $^3\Pi$-Term Mullikens identisch. (In Fig. 5 eingezeichnet.) Der obere Term $^3\Sigma$ muß dann entweder in ein ^2S- oder ein ^2P-Atom dissoziieren. Die Dissoziationswärme haben wir aber schon zu $D = 0{,}52$ Volt berechnet, und weil jetzt der $^3\Pi_i$-Term stabil ist und in einen Al-^2P- und einen H-^2S-Atom dissoziiert, muß der $^3\Sigma$-Term zu dem ^2S-Term des Aluminiumatoms laufen. Dies wird weiter durch die l-Entkoppelung gestützt. Wie Weizel[3]) gezeigt hat, ist die l-Entkoppelung bei Termen aus dem ^2P-Zustand des Atoms bedeutend größer als diejenige des ^2S-Zustandes. Für den $^3\Sigma$-Term läßt

---

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 730, 1929.
[2]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 5, 1932.
[3]) W. Weizel, ZS. f. Phys. **52**, 184, 1928.

sich keine l-Entkoppelung nachweisen, für den $^3\Pi_i$-Term aber, der in ein ^2P-Atom dissoziiert, ist die l-Entkoppelung sehr ausgeprägt.

Eine Analyse soll zunächst für das Bandensystem bei 3600 Å ausgeführt werden.

Diese Arbeit wurde im physikalischen Institut der technischen Hochschule Trondheim angefangen und im physikalischen Institut der Universität Stockholm fortgeführt.

Der Stiftung „Statens Forskningsfond" Oslo bin ich für die finanzielle Unterstützung zum besten Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. J. Holtsmark, Trondheim, danke ich herzlichst für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Weiter möchte ich dem Direktor des hiesigen Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Hulthén, für sein förderndes Interesse und große Bereitwilligkeit während der Arbeit herzlichst danken.

Herrn Dr. R. Rydberg danke ich für viele interessante Diskussionen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, August 1933.

Spektroskopischer Nachweis und Struktur des PN-Moleküls.

Von **J. Curry, L. Herzberg** und **G. Herzberg** in Darmstadt.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1933.)

Es wird ein neues Bandensystem gefunden, von dem gezeigt wird, daß es das Molekül PN zum Träger hat, ein Molekül, das bisher noch nicht nachgewiesen war. Die Schwingungs- und Rotationsanalyse des Bandensystems wird durchgeführt. Es handelt sich um einen $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang. Die Nullinienformel für die Banden lautet

$$\nu = 39688{,}52 + (1095{,}87\, v' - 7{,}222\, v'^2) - (1330{,}26\, v'' - 6{,}983\, v''^2).$$

Für die Rotationskonstanten ergibt sich $B_e'' = 0{,}786\,21\ \mathrm{cm}^{-1}$, $B_e' = 0{,}730\,71\ \mathrm{cm}^{-1}$, woraus für die Kernabstände folgt: $r_e'' = 1{,}4869\ \text{Å}$, $r_e' = 1{,}5424\ \text{Å}$. Am Schluß wird ein Vergleich mit den Molekülen CS, SiO und ähnlichen, sowie mit N_2 und P_2 durchgeführt. Das PN-Molekül ähnelt dem N_2 mehr als dem P_2.

A. Einleitung.

Durch die Bandenspektroskopie ist in den letzten Jahren die Existenz und physikalische Stabilität einer großen Zahl von Molekülen nachgewiesen worden, die der Chemie früher nicht bekannt waren und es sind ihre Trägheitsmomente (Kernabstände), Schwingungsfrequenzen und Dissoziationswärmen ermittelt worden. Es handelt sich dabei zum Teil um solche Moleküle, die *chemisch* nicht stabil sind, aber immerhin als Radikale bekannt waren, wie z. B. CH, OH und andere, zum Teil aber auch um ganz neue Moleküle, wie z. B. He_2, C_2, NS und andere. In der vorliegenden Arbeit wird ein weiteres neues Molekül, nämlich PN, auf Grund seines Spektrums identifiziert werden. Eine genauere Untersuchung dieses Moleküls dürfte von besonderem Interesse sein, da man hoffen kann, durch einen Vergleich mit den schon untersuchten Molekülen N_2 und P_2 zu Aufschlüssen über Elektronenstruktur, Valenz und anderem zu kommen.

B. Anregungsbedingungen und Identifizierung des Trägers des neuen Bandensystems.

Wir benutzten für unsere Aufnahmen eine wassergekühlte Entladungsröhre aus Siborglas von der Art, wie sie von Scheibe[1]) zur Erzeugung eines intensiven Wasserstoffkontinuums beschrieben worden ist[2]). In die eigentliche Entladungs-

[1]) G. Scheibe, F. Povenz u. C. F. Linström, ZS. f. phys. Chem. (B) **20**, 283, 1933.

[2]) Hersteller: Glasbläserei K. Grunert, Erlangen, Friedrichstr. 33.

röhre war noch eine Quarzröhre von etwa 6 mm Innendurchmesser eingeführt, um die Entladung möglichst zusammenzuschnüren und dadurch die Flächenhelligkeit zu erhöhen. Durch einen 6000 Volt-Transformator wurde der Röhre etwa 2 kW zugeführt. Die Entladung, in Luft betrieben, war dann so intensiv, daß die Stickstoffbanden mit einem 3 m-Gitter in 10 bis 60 sec (je nach der Ordnung des Gitters) gut belichtet erhalten werden konnten. Sie war daher für Justierungszwecke sehr geeignet.

Bei derartigen Aufnahmen mit Luft in der Entladungsröhre fanden wir, nachdem vorher einmal die Röhre bei anderen Versuchen mit Phosphor betrieben worden war, ein ziemlich ausgedehntes System von nach Rot abschattierten Banden in dem Gebiet 2400 bis 2900 Å, von denen sich herausstellte, daß sie bisher noch nicht beobachtet worden waren. Die Banden traten nicht auf in einer ähnlichen Entladung in Luft allein, ohne Verunreinigung durch Phosphor, oder in reinem Stickstoff; ferner nicht, wenn in die Röhre Phosphor hineingebracht wurde und die Entladung mit Wasserstoff betrieben wurde, wobei die P_2-Banden sehr intensiv auftreten. Die neuen Banden können also weder dem N_2 noch dem P_2-Molekül zukommen. Dagegen traten die Banden sehr intensiv auf in einer Entladung in reinem Stickstoff, wenn diesem etwas Phosphordampf (durch Erhitzen von reinem weißem Phosphor in einem Seitenansatz) zugefügt war. Da außerdem die Struktur der Banden die eines zweiatomigen Moleküls ist (siehe weiter unten), schließen wir, daß sie dem zweiatomigen Molekül PN zuzuschreiben sind. Ein weiteres Argument dafür ist die Tatsache, daß die Entladung ein sehr starkes clean-up zeigte. In wenigen Sekunden hörte die Entladung infolge zu niedrigen Druckes auf. Dies zeigt, daß eine Reaktion zwischen dem Stickstoff und dem Phosphor infolge der Entladung stattfindet und es ist verständlich, daß dabei dann auch PN-Moleküle im Gasraum auftreten.

Wegen des clean-up wurde bei den späteren Aufnahmen ein Puffervolumen von 2 Liter hinzugefügt und außerdem von Zeit zu Zeit etwas Stickstoff zugeleitet. Im übrigen wurden die Aufnahmen so gemacht, daß die Quarzröhre (siehe oben) mit etwas rotem Phosphor gefüllt wurde. Das ergab ebenfalls die Banden sehr intensiv und erübrigte das lästige Einfüllen des weißen Phosphors, der außerdem immer sehr rasch aus der Entladungsröhre verschwand.

Es ist bekannt, daß Schlüsse aus dem Anregungsmechanismus auf den Träger eines Bandenspektrums manchmal nicht ganz eindeutig sind. So sind ja z. B. die BO-Banden auf Grund der Anregungsbedingungen anfänglich für BN-Banden gehalten worden. Man könnte daher auch gegen die obige Argumentation einwenden, daß die Banden vielleicht doch einem anderen nur in Spuren vorhandenem Molekül zuzuschreiben sind. Es zeigt sich jedoch, daß die Struktur des Spektrums mit irgendeiner anderen plausiblen Verunreinigung als Träger nicht vereinbar ist. Die Analyse

zeigt nämlich, daß das Trägheitsmoment des Moleküls von der Größe ist, wie es für ein Molekül, das aus einem Atom der ersten und einem der zweiten Periode des periodischen Systems besteht, zu erwarten ist. Da man auf Grund der Anregungsbedingungen jedenfalls annehmen muß, daß mindestens *ein* Bestandteil der hypothetischen Verunreinigung Stickstoff oder Phosphor ist, kommen daher außer PN nur in Frage PO, CP, NS und SiN. Die bekannten Banden dieser Moleküle treten aber unter den obigen Bedingungen nicht auf und außerdem, was entscheidend ist, zeigt die Analyse, daß es sich im vorliegenden Fall um einen $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang handelt, während die genannten Moleküle nur geradzahlige Multiplizitäten ihrer Terme haben können. Es ist noch die entfernte Möglichkeit zu erwähnen, daß es sich hier um AlN handelt (die Elektroden bestanden aus Al), die durch die obigen Argumente nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden kann. Dagegen spricht jedoch die besonders große Ähnlichkeit der Molekülkonstanten mit denen von CS, die, wenn es sich um PN handelt, zu erwarten ist analog der großen Ähnlichkeit von CO und N_2. Aus allen diesen Gründen glauben wir mit Sicherheit schließen zu können, daß es sich im vorliegenden Fall um PN handelt.

Eine Durchsicht der chemischen Literatur ergab, daß die einzige Verbindung zwischen Phosphor und Stickstoff, die genauer untersucht ist, das von Stock entdeckte P_3N_5 ist. Außerdem hat Moldenhauer[1]) vor einigen Jahren gefunden, daß sich in einer Entladung durch ein Gemisch von Stickstoff und Phosphordampf ein gelbes Pulver bildet, das gegenüber fast allen Reagenzien bemerkenswert stabil ist. Es enthält Phosphor und Stickstoff zu gleichen Teilen, so daß ihm die Formel $(PN)_x$ zuzuschreiben ist. Damit war aber noch nicht die Existenz des *Moleküls* PN nachgewiesen, denn es ist nicht anzunehmen, daß es sich bei der festen, schwer flüchtigen Substanz um ein Molekülgitter handelt[2]). Dieser Nachweis wird jedoch durch die oben beschriebenen Versuche geliefert. Allerdings ist vorläufig *nur bewiesen, daß das Molekül vorübergehend in Entladungen existiert* und daß sehr wahrscheinlich sein *Grundzustand stabil* ist (siehe weiter unten), d. h. daß es physikalisch stabil ist[3]). Damit ist noch nicht sichergestellt, ob es auch chemisch stabil ist, d. h. ob ein Gas von Molekülen PN existiert

[1]) W. Moldenhauer, Chem. Ber. **59**, 926, 1926.

[2]) Dieser Fall ähnelt etwa dem des Bornitrids, das auch nur im festen Zustand und zwar als Atomgitter (Graphittypus) bekannt ist und ebenfalls B und N zu gleichen Teilen enthält. Man kann aber selbstverständlich nicht sagen, daß es sich dabei um BN-Moleküle handelt. Sie sind noch nicht nachgewiesen.

[3]) Bzw. Definition der Begriffe „physikalisch bzw. chemisch stabil"; vgl. G. Herzberg, Leipziger Vorträge 1931, S. 167.

oder ob diese sich nicht etwa zu P_2N_2 vereinigen oder überhaupt durch Zusammenstöße in $N_2 + P_2$ zerfallen. Dies kann erst durch Absorptionsversuche entschieden werden, die hier in Vorbereitung sind.

C. Die Aufnahmen.

Die Aufnahmen wurden mit der neuen 3 m-Gitteraufstellung (Eagle mounting) des Darmstädter Instituts in erster und zweiter Ordnung gemacht (Dispersion 5,7 bzw. 2,8 Å/mm). Das Gitter ist von Wood geteilt und hat einige ganz hervorragende Eigenschaften. Insbesondere ist die zweite Ordnung bei 3000 Å wesentlich intensiver als die erste. Die erzielbare Linienschärfe ist ebenfalls ausgezeichnet (~ 0,01 mm), so daß auch eine so enge Feinstruktur, wie sie hier vorliegt, gut aufgelöst werden konnte.

Es wurden Perutz-Superrapid-Platten benutzt. Es genügte bei diesen und der oben beschriebenen Lichtquelle eine Belichtungszeit von wenigen Minuten. Nur um die schwächsten Banden zu erhalten, war eine Belichtungszeit von $^1/_2$ Stunde notwendig.

Die Stickstoffbanden (zweite positive Gruppe) traten auf den Aufnahmen gleichzeitig intensiv auf, bedingten aber nur oberhalb 2800 Å eine etwas störende Überlagerung. Außerdem waren die Bogenlinien des P auf den Aufnahmen stark vorhanden und außerdem schwächer einige As-Linien als Verunreinigung (vgl. Fig. 1).

Die Ausmessung erfolgte mit dem neuen Abbeschen Komparator. Als Vergleichsspektrum diente, wie üblich, das Eisenspektrum. Eine konstante Verschiebung zwischen Vergleichsspektrum und zu messendem Spektrum ließ sich infolge der Verschiedenheit des Strahlenganges nicht ganz vermeiden. Die Größe dieser Verschiebung konnte leider nicht sehr genau bestimmt werden, so daß die Wellenlängen absolut genommen bis zu 0,02 Å falsch sein können. Die relative Genauigkeit der nicht überlagerten Linien einer Bande dürfte $\pm$ 0,005 Å sein, entsprechend etwa $\pm$ 0,1 cm^{-1}. Die Kanten sind natürlich nicht so genau zu messen. Alle Zahlen sind das Mittel aus je mindestens vier voneinander unabhängigen Messungen.

D. Die Schwingungsstruktur.

In Fig. 1 ist ein Spektrogramm (erste Ordnung des 3 m-Gitters) wiedergegeben, das einen Überblick über das ganze neue System (abgesehen von einigen der schwächsten Banden) gibt. Wie man sieht, ist die *Schwingungsstruktur sehr einfach*. Die Diagonalen des Kantenschemas sind sofort erkennbar.

Bei genauerer Betrachtung sieht man, daß jede der Banden außer der Hauptkante, die durch den *R*-Zweig gebildet wird, auch noch eine zweite weniger deutlich ausgeprägte Kante hat, die offensichtlich durch einen *Q*-Zweig gebildet wird.

In Tabelle 1 sind die Wellenlängen und Wellenzahlen aller gemessenen *R*- und *Q*-Kanten zusammengestellt. Die zweite Spalte gibt die Intensität, die Spalten 5 und 6 die v'- v''-Numerierung, die infolge der Einfachheit

Tabelle 1. Die Kanten der PN-Banden.

Bez.	J	Wellenlänge Å (Luft)	Wellenzahl cm^{-1}	v'	v''
RK	1	2375,59	42 082,0	6	3
RK	2	2388,24	41 859,1	2	0
RK	1 *dü*	2391,71	41 798,3	7	4
RK	3	2403,26	41 597,4	3	1
QK		2403,76	41 588,8		
RK	1 *dü*	2407,59	41 522,6	8	5
RK	3	2418,75	41 331,2	4	2
QK		2419,28	41 322,1		
RK	1 *dü*	2424,13	41 239,4	9	6
RK	2	2434,36	41 066,1	5	3
QK		2434,82	41 058,3		
RK	8	2451,07	40 786,2	1	0
QK		2451,60	40 777,3		
RK	7	2466,19	40 536,2	2	1
QK		2466,72	40 527,4		
RK	3	2481,36	40 288,3	3	2
QK		2481,92	40 279,3		
RK	20	2518,21	39 698,8	0	0
QK		2518,86	39 688,6		
RK	3 *dü*	2532,99	39 467,2	1	1
RK	2	2579,45	38 756,4	4	4
RK	2	2595,32	38 519,4	5	5
RK	10	2604,98	38 376,5	0	1
QK		2605,75	38 365,2		
RK	8	2620,07	38 155,5	1	2
QK		2620,83	38 144,5		
RK	4	2635,15	37 932,9	2	3
QK		2636,10	37 923,6		
RK	2	2650,85	37 712,5	3	4
RK	1	2689,34	37 172,8	?	?
RK	3	2696,90	37 068,7	0	2
QK		2697,80	37 056,3		
RK	4	2712,07	36 861,3	1	3
QK		2713,03	36 848,3		
RK	4	2727,52	36 652,5	2	4
QK		2728,38	36 640,9		
RK	3	2742,95	36 446,4	3	5
RK	2	2758,83	36 236,6	4	6
RK	2	2774,82	36 027,7	5	7
		N_2 2. positive Gruppe			
RK	1	2825,05	35 387,2	2	5
RK	1	2840,56	35 194,0	3	6
RK	1	2856,45	34 998,3	4	7
RK	0,5	2872,54	34 802,2	5	8
RK	0	2888,74	34 607,1	6	9
RK	0	2905,17	34 411,3	7	10
		N_2 2. positive Gruppe			
RK	0	2992,01	33 412,6	6	10

d = diffus, *ü* = überlagert durch andere Banden.

des Spektrums auch bezüglich der absoluten Werte vollkommen gesichert ist. Nur eine ziemlich schwache Bande bei 2689 Å konnte nicht eingeordnet werden. Von der Wiedergabe eines Kantenschemas sehen wir wegen des weiter unten folgenden Nullinienschemas ab. Als vorläufige Kantenformel, die die R-Kanten innerhalb der Meßgenauigkeit darstellt, ergab sich

$$\nu_k = 39699{,}3 + (1094{,}75\, v' - 7{,}25\, v'^2) - (1329{,}38\, v'' - 6{,}98\, v''^2).$$

Die aus dieser Formel zu entnehmenden Schwingungskonstanten haben keinen sehr hohen Genauigkeitsgrad wegen des ziemlich großen und variablen Abstandes von Nullinie und Kante. Die genauen Werte kann man nur aus den Nullinien selbst erhalten. Zur genauen Ermittlung der Nullinien ist aber eine Feinstrukturanalyse notwendig. Da im vorliegenden Fall nur die Feinstruktur eines Teiles der Banden, der gut aufgelöst und nicht überlagert war, analysiert werden konnte, haben wir, um trotzdem ein möglichst vollständiges Nullinienschema zu erhalten, bei den Banden, deren Feinstruktur nicht analysiert wurde, den Abstand R-Kante—Nullinie mit Hilfe der Rotationskonstanten der analysierten Bande extrapoliert[1]). Der Fehler, der durch die Extrapolation der B-Werte hineinkommt, dürfte kleiner sein als der Fehler der Kantenmessung. Die so erhaltenen Nullinien sind zusammen mit den genauen Nullinien [$= Q(0)$ ohne Berücksichtigung von $B \cdot A$] der auf Feinstruktur untersuchten Banden (diese fett gedruckt) in dem Schema Tabelle 2 wiedergegeben. Die Nullinienformel, die sich daraus ergibt, ist:

$$\nu_0 (v', v'') = 39688{,}52 + (1095{,}87\, v' - 7{,}222\, v'^2) - (1330{,}26\, v'' - 6{,}983\, v''^2).$$

Glieder mit v^3 und höhere sind zur Darstellung der Banden nicht notwendig. Die Abweichungen von der Formel sind nirgends größer als nach der Meßgenauigkeit zu erwarten ist ($\pm 0{,}08$ für die auf Feinstruktur untersuchten Banden und $\pm 0{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$ für die übrigen, soweit sie nicht überlagert sind oder eine Intensität < 1 haben) [2]).

Die Intensitätsverteilung im Kantenschema zeigt deutlich eine typische Condonparabel, wie es auch auf Grund der weiter unten berechneten Ro-

---

[1]) Die Q-Kanten, die ja nahezu mit den Nullinien zusammenfallen, konnten zu diesem Zweck nicht benutzt werden, da sie nicht bei allen Banden beobachtet sind und häufig nicht sehr genau zu messen waren.

[2]) Die Banden mit $v' = 3$ zeigen durchweg einige positive Abweichung von etwa $1{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$, was auf eine Störung dieses Niveaus schließen läßt. Auffällig ist ferner, daß die auf Feinstruktur untersuchten Banden mit $v' = 0$ durchweg, innerhalb $\pm 0{,}01$, eine positive Abweichung von $+ 0{,}05$ und die mit $v' = 1$ eine solche von $- 0{,}08$ zeigen, was auch reell sein dürfte.

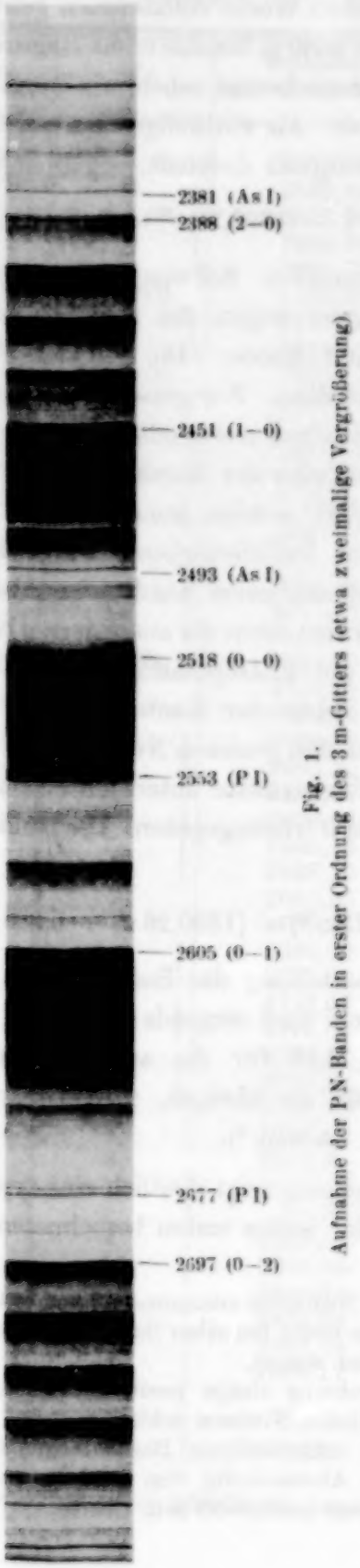

Fig. 1.
Aufnahme der PN-Banden in erster Ordnung des 3 m-Gitters (etwa zweimalige Vergrößerung).

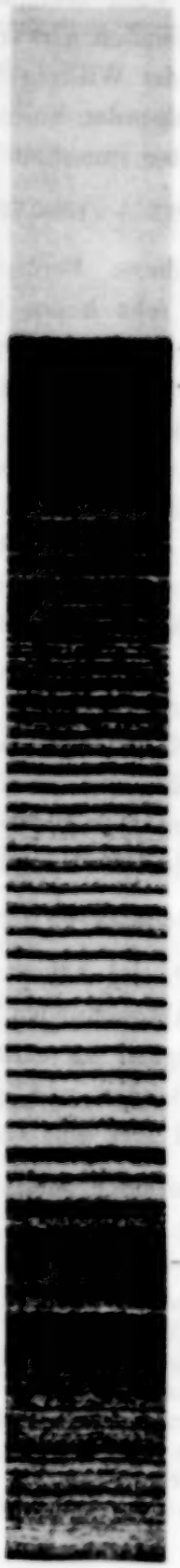

Fig. 2.
Rotationsfeinstruktur der 0—0-Bande. Zweite Ordnung des 3 m-Gitters
(Vergrößerung etwa 18,5fach).

Tabelle 2. Nullinienschema.

v'' / v'	0	1	2	3	4	5
0	**39688,57**	**38365,30**	**37055,97**	—	—	—
1	**40777,08**	39457,5	**38144,49**	**36849,18**	—	—
2	41851,2	40527,7	—	37923,6	36642,2	35375,8
3	—	41589,8	40280,1	—	37702,7	36435,5
4	—	—	41323,9	—	38747,8	—
5	—	—	—	41059,0	—	38511,2
6	—	—	—	42075,6	—	—
7	—	—	—	—	41792,1	—
8	—	—	—	—	—	41516,7
9	—	—	—	—	—	—

v'' / v'	6	7	8	9	10
0	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—
3	35181,7	—	—	—	—
4	36226,2	34986,6	—	—	—
5	—	36017,8	34791,1	—	—
6	—	—	—	34596,5	33400,6
7	—	—	—	—	34401,2
8	—	—	—	—	—
9	41233,7	—	—	—	—

tationskonstanten zu erwarten ist. Die geringfügigen Abweichungen sind, wie bekannt, durch Interferenz der Eigenfunktionen des oberen und unteren Zustandes zu erklären.

E. Die Rotationsstruktur der Banden.

In Fig. 2 ist als Beispiel die Rotationsstruktur die 0—0-Bande (Aufnahme zweiter Ordnung) stark vergrößert wiedergegeben. Man sieht zunächst außer der *R*-Kante auch die *Q*-Kante. In größerem Abstand von der letzteren sind deutlich zwei sich mehrfach überschneidende Zweige zu erkennen. Dabei handelt es sich offensichtlich um den *P*- und *Q*-Zweig. Der *R*-Zweig, der die Kante bildet, ist in größerem Abstand von der Kante schon merklich schwächer. Immerhin ist auch er bei genauerer Betrachtung zu identifizieren. Weitere Zweige sind aber nicht vorhanden. Es muß sich daher um einen *Singulettübergang mit* $\Delta\Lambda = \pm 1$, höchstwahrscheinlich (siehe weiter unten) ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ handeln. Bei einem Übergang mit $\Delta\Lambda = 0$ könnte überhaupt kein oder nur ein äußerst schwacher *Q*-Zweig auftreten. Ein Dublett- oder Triplettübergang mit $\Delta\Lambda = \pm 1$ (z. B. ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$) kann

es wegen der fehlenden Multiplettaufspaltung, die bei einem so schweren Molekül schon sehr merklich sein müßte, nicht sein. Auf Grund der Struktur des Spektrums ist nicht ohne weiteres auszuschließen, daß es sich um einen $^1\Delta - {}^1\Pi$-Übergang handelt. Dies scheint aber aus anderen Gründen (siehe weiter unten) sehr unwahrscheinlich.

Da die Banden in der Nähe der Nullinie nur mangelhaft aufgelöst sind, war es nicht ganz leicht, die *Numerierung der Zweige* zu finden. Eine angenäherte Numerierung des Q-Zweiges konnte erhalten werden, indem eine möglichst genaue Formel für die genau gemessenen Linien von größerem J aufgestellt und diese extrapoliert wurde. Für den P-Zweig ergab sie sich in ähnlicher Weise. Die richtige *relative* Numerierung ergab sich dann durch systematisches Probieren in der Umgebung der vorläufigen Numerierung unter Berücksichtigung der Kombinationsbeziehung:

$$Q(J) - P(J) = R(J-1) - Q(J-1), \qquad (1)$$

die allerdings nur unter Vernachlässigung der Λ-Verdopplung gilt. Zur Bestimmung der Numerierung genügt das aber in jedem Fall.

Nachdem die Numerierung für die 0—0-Bande gefunden war, ergab sie sich für die anderen Banden durch Berücksichtigung des Umstandes, daß $Q(J) - P(J)$ für alle Banden mit gleichem oberen Zustand und $Q(J) - P(J+1)$ für alle Banden mit gleichem unteren Zustand gleich sein muß. Der R-Zweig, der bei den anderen Banden weniger deutlich hervortrat, brauchte dabei nicht notwendig berücksichtigt zu werden.

In Tabelle 3 sind die Zweige der Banden 0—0, 0—1, 0—2, 1—0, 1—2, 1—3 in der üblichen Weise zusammengestellt. Ein P, Q oder R hinter einer Linie bedeutet, daß diese außer an der angegebenen Stelle auch noch im P- bzw. Q- bzw. R-Zweig eingeordnet ist. In den weitaus meisten Fällen ist diese Einordnung an zwei Stellen vollkommen gesichert. R-Zweige sind nur für die Banden 0—0, 0—1 und 1—2 angegeben. Bei den anderen Banden waren Linien des R-Zweiges nur vereinzelt zu messen. Es sei betont, daß in den Gebieten, wo keine Überlagerung durch andere Banden stattfindet, fast sämtliche gemessenen Linien auch eingeordnet wurden. Die Identifizierung der einzelnen Zweige erscheint bis auf ganz wenige vereinzelte Linien zweifelsfrei.

Zum Beweis für die Richtigkeit der Analyse sind in Tabelle 4 die Differenzen $Q(J) - P(J)$ und, soweit vorhanden, auch $R(J-1) - P(J-1)$ für die Banden 0—0, 0—1 und 0—2, die denselben oberen Zustand haben, zusammengestellt. Die maximalen Abweichungen vom Mittelwert sind (in drei Fällen) 0,3 cm^{-1}. In der Regel sind sie aber kleiner. Die

Tabelle 3.

Wellenzahlen (ν_{vac}) der Bandenlinien.

J''	$\nu_0 = 39688{,}57$, $\lambda_k = 2518{,}21$ $v' = 0$, $v'' = 0$			$\nu_0 = 40777{,}08$, $\lambda_k = 2451{,}07$ $v' = 1$, $v'' = 0$	
	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$
10	39668,03	—	—	—	—
11	65,05 Q	—	—	—	—
12	62,58 Q	—	—	—	—
13	59,47	39678,32	—	—	—
14	56,37	76,87 R	—	—	—
15	53,24	74,94 R	—	—	—
16	49,95	73,60	—	—	—
17	46,07 Q	71,35	—	40733,05 Q	40758,03
18	43,04 Q	69,40	—	29,63 Q	55,58
19	39,66 Q	67,19 R	39696,29	23,96 Q	—
20	36,14 Q	65,05 P	95,41	22,30 Q	—
21	32,23	62,58	94,54	17,69	48,14
22	28,21	60,18	93,49	13,73	45,33 P
23	24,17	57,53	92,31	09,32	42,37 P
24	20,01	54,80	91,16	05,06	39,62 P
25	15,82	52,09 R	89,72	00,19	36,28 P
26	11,44	49,01 R	88,34 QK	—	33,05 P
27	06,89	46,07 P	86,76	40690,78	29,63 P
28	02,28	43,04 P	85,06	85,63	25,96 P
29	39597,50	39,66 P	83,51 Q	80,90	22,30 P
30	92,78	36,14 P	81,15 Q	75,29	18,68
31	87,83	32,83	79,31 Q	70,36	14,94
32	82,80	29,21	76,87 Q	65,09	10,93
33	77,66	25,44	74,94 Q	59,08	06,68
34	72,40	21,58	72,47	53,70	02,28
35	66,99	17,72 R	69,84 P	47,75	40697,71
36	61,23 Q	13,48 R	67,19 Q	41,78	93,40
37	55,63 Q	09,39	64,45	35,75	88,53
38	50,02 Q	05,12	61,59	29,37	83,83
39	44,28 Q	00,64	58,54	23,41	78,91
40	38,38 Q	39596,17	55,63	16,38	73,90
41	32,36 Q	91,46	52,09 Q	09,91	68,49
42	25,96	86,73	49,01 Q	02,72	63,17
43	19,71	81,87	—	—	57,60
44	13,31	76,86	—	—	51,78
45	06,70	71,72	38,21	—	45,95
46	00,01	66,42	34,40	—	40,15
47	39493,29	61,23 P	30,44	—	33,92
48	86,30	55,63 P	26,40	—	28,01
49	79,46	50,02 P	22,40	—	21,29
50	72,22	44,28 P	(17,72 Q)	—	14,38
51	64,93	38,38 P	13,48 Q	—	07,54
52	57,44	32,36 P	09,06	—	40599,34
53	49,54	26,58	04,29	—	Störungen
54	43,22 Q	20,35	39599,49	—	—
55	34,74	13,90	94,49	—	—
56	—	07,45	89,38	—	—
57	18,93	01,02	84,11	—	—
58	10,89	39494,21	78,65	—	—
59	02,48	87,37	—	—	—

J''	$\nu_0 = 39688{,}57$, $\lambda_k = 2518{,}21$ $v' = 0$, $v'' = 0$			$\nu_0 = 40777{,}08$, $\lambda_k = 2451{,}07$ $v' = 1$, $v'' = 0$	
	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$
60	(39393,54)	39480,38	—	—	—
61	85,72	73,35	—	—	—
62	—	66,10	—	—	—
63	—	58,55	—	—	—
64	—	—	—	—	—
65	—	43,22 P	—	—	—
66	—	36,33	—	—	—

J''	$\nu_0 = 38365{,}13$, $\lambda_k = 2604{,}98$ $v' = 0$, $v'' = 1$			$\nu_0 = 37055{,}97$, $\lambda_k = 2696{,}90$ $v' = 0$, $v'' = 2$	
	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$
10	—	38359,63	—	—	37051,21
11	—	58,56	—	—	—
12	—	57,43	—	—	49,11
13	38337,25 Q	55,93	—	—	47,86
14	34,36	54,56	—	—	46,57
15	31,30	53,12	—	37023,28	45,16
16	28,13	51,26	—	20,23	43,31
17	24,22 Q	49,79	—	16,80 Q	42,20
18	21,21 Q	47,98	—	14,02 Q	40,60
19	18,29 Q	46,06	—	11,29 Q	38,86
20	15,01 Q	44,01	—	08,27 Q	37,13
21	11,64 Q	41,91	—	04,83	35,27
22	07,69	39,75	38373,04	01,26	33,14
23	03,96	37,25 P	72,21	36997,64	31,21
24	00,00	34,96	71,16	94,04	28,94
25	38296,13	32,49 R	70,16	90,66	26,79
26	92,01	29,68 R	68,88	86,58	24,30
27	87,79	26,98 R	67,57	82,89	21,95
28	83,62	24,22 P	66,17	78,73	19,34
29	79,17	21,21 P	64,62	74,43 Q	16,80 P
30	74,58	18,29 P	62,99	70,42 Q	14,02 P
31	70,07	15,01 P	—	66,28 Q	11,29 P
32	65,34	11,64 P	—	62,13 Q	08,27 P
33	60,49	08,50	—	57,76 Q	05,40
34	55,61	04,99	—	52,95	02,27
35	50,54 Q	01,32	—	48,46	36999,02
36	45,50 Q	38297,62	—	43,61	95,83
37	40,38 Q	93,88	—	38,88	92,56
38	35,13 Q	90,00	—	35,48 Q	89,06
39	30,01 Q	86,74	—	28,99	85,49
40	24,08	81,94	—	24,14	81,88
41	18,56	77,73	38338,49	18,73	78,09
42	12,80	73,48	35,77	13,38	74,43 P
43	06,96	69,09	32,49 Q	—	70,42 P
44	01,01	64,56	29,68 Q	—	66,28 P
45	38195,08	59,97	26,98 Q	—	62,13 P
46	88,78	55,18	23,27	—	57,76 P
47	82,54	50,54 P	19,67	—	53,70
48	76,24	45,50 P	16,26	—	49,34

J''	$\nu_0 = 38365{,}13$, $\lambda_k = 2604{,}98$ $v' = 0$, $v'' = 1$			$\nu_0 = 37055{,}97$, $\lambda_k = 2696{,}90$ $v' = 0$, $v'' = 2$	
	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$
49	38169,66	38240,38 P	38312,49	—	36944,83
50	63,02	35,13 P	08,50 Q	—	40,40
51	56,40	30,01	04,99 Q	—	35,48 P
52	—	24,63	01,32 Q	—	30,51
53	—	19,08	—	—	25,88
54	—	13,43	—	—	20,97
55	—	07,79	—	—	15,72
56	—	01,96	—	—	10,61
57	—	38195,99	—	—	—
58	—	90,05	—	—	—
59	—	83,85	—	—	—
60	—	77,51	—	—	—
61	—	71,03	—	—	—
62	—	64,49	—	—	—
63	—	57,73	—	—	—

J''	$\nu_0 = 38144{,}49$, $\lambda_k = 2620{,}07$ $v' = 1$, $v'' = 2$			$\nu_0 = 36849{,}18$, $\lambda_k = 2712{,}07$ $v' = 1$, $v'' = 3$	
	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$
7	—	—	—	—	36846,49
8	—	—	—	—	45,75
9	—	—	—	—	44,97
10	—	38138,78 R	—	—	43,89
11	38121,68	37,50	—	—	42,97
12	19,04	36,37	—	—	41,94
13	16,13 Q	35,07	—	36821,66 Q	40,62
14	13,47 Q	33,58	—	19,26 Q	39,44
15	10,28	32,08	—	16,36	38,11
16	07,45	30,41 R	—	13,63	36,50
17	04,19	28,68 R	—	10,65	35,07
18	00,88	26,84	—	07,37	33,32
19	38097,49	24,90	38153,67	04,28	31,72
20	94,06	22,80	53,11	01,09	29,66
21	90,45	20,70 R	52,36	36797,44 Q	27,87
22	86,52 Q	18,33 R	51,48	94,24 Q	25,87
23	82,96 Q	16,13 P	50,57	90,80 Q	23,72
24	79,18 Q	13,47 P	49,49	87,16	21,66
25	75,12	10,93	48,36	83,40	19,26 P
26	70,89	08,25	47,12	79,50	16,76
27	66,67	05,47	45,78	75,59	14,36
28	62,42	02,54	—	71,52	11,72
29	57,91	38099,43	42,80	67,37	09,01
30	53,40	96,38	40,73	63,21	06,28
31	48,64	93,15	38,78 Q	58,91	03,35
32	44,05	89,88	(37,50 Q)	54,57	00,48
33	39,20	86,52 P	—	50,10	36797,44 P
34	34,25	82,96 P	—	45,52	94,24 P
35	29,07	79,18 P	30,42 Q	40,78	90,80 P
36	23,98	75,66	28,68 Q	36,10	87,70
37	18,71	71,68	26,16	31,19	84,18

J''	$\nu_0 = 38144{,}49$, $\lambda_k = 2620{,}07$ $v' = 1$, $v'' = 2$			$\nu_0 = 36849{,}18$, $\lambda_k = 2712{,}07$ $v' = 1$, $v'' = 3$	
	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$
38	38013,17	38067,76	38123,73	36726,26	36780,62
39	07,71	63,67	20,70 Q	21,11	77,02
40	02,11	59,44	18,33 Q	15,87	73,18
41	37996,40	55,10	—	10,76	69,38
42	90,63	50,78	11,86	04,83	65,35
43	84,40	46,08	—	36699,69	61,41
44	78,18	41,37	—	94,00	57,14
45	71,82	36,70	—	87,96	52,82
46	64,97	31,82	—	81,42	48,41
47	59,28	26,75	—	—	44,04
48	52,84	21,48	—	—	39,27
49	—	16,16	—	—	34,36
50	—	10,44	—	—	29,46
51	—	04,51	—	—	23,99
52	—	37999,05	—	—	18,12
53	—	Störungen	—	—	Störungen

maximalen Abweichungen treten außerdem nur bei Differenzen auf, die aus doppelt eingeordneten oder überlagerten (besonders bei kleinem J) Linien gebildet sind.

Λ-Verdopplung. Aus der Tabelle 4 ersieht man ferner, daß die obige Kombinationsbeziehung (1) innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt ist. Ein systematischer Gang der Differenzen, d. h. ein Kombinationsdefekt, ist auch nicht andeutungsweise vorhanden, d. h. daß die Λ-Verdopplung des $^1\Sigma$-Zustandes zu gering ist, als daß sie mit der vorliegenden Meßgenauigkeit feststellbar wäre.

Ermittlung der Rotationskonstanten. Aus der Tabelle 4 und ähnlichen Tabellen für die anderen Schwingungszustände, die hier nicht wiedergegeben werden können, wurden in der üblichen Weise die Rotationskonstanten B, D und α ermittelt[1]). Dabei wurde D_e mit Hilfe der Kratzerschen Formel $D_e = -\frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$ ermittelt. Die Abhängigkeit der D-Werte von v liegt innerhalb der Meßgenauigkeit und wurde deshalb nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Werte für B, D und α sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die B-Werte können wiedergegeben werden durch die Formeln

$$B''_v = 0{,}78621 - 0{,}00557\,(v'' + \tfrac{1}{2}), \quad B'_v = 0{,}73071 - 0{,}00663\,(v' + \tfrac{1}{2}).$$

[1]) Vgl. z. B. W. Jevons, Band-Spectra of Diatomic Molecules; siehe auch G. Herzberg, Ann. d. Phys. (5) **15**, 677, 1932 oder L. Herzberg, ZS. f. Phys. **84**, 571, 1933.

Tabelle 4.

Kombinationsdifferenzen des Zustandes $v' = 0$.

J''	$Q(J)-P(J)$ 0—0	$R(J-1)-Q(J-1)$ 0—0	$Q(J)-P(J)$ 0—1	$R(J-1)-Q(J-1)$ 0—1	$Q(J)-P(J)$ 0—2
13	18,85	—	18,68	—	—
14	20,50	—	20,20	—	—
15	21,70	—	21,82	—	21,88
16	23,65	—	23,13	—	23,08
17	25,28	—	25,57	—	25,40
18	26,36	—	26,77	—	26,58
19	27,53	—	27,77	—	27,57
20	28,91	29,10	29,00	—	28,86
21	30,35	30,36	30,27	—	30,44
22	31,97	31,96	32,06	—	31,88
23	33,36	33,31	33,29	33,29	33,57
24	34,79	34,78	34,96	34,96	34,90
25	36,27	36,36	36,36	36,20	36,13
26	37,57	37,63	37,67	37,67	37,72
27	39,18	39,33	39,19	39,20	39,06
28	40,76	40,69	40,60	40,59	40,61
29	42,16	42,02	42,04	41,95	42,37
30	43,36	43,85	43,71	43,41	43,60
31	45,00	45,01	44,94	44,70	45,01
32	46,41	46,48	46,30	—	46,14
33	47,78	47,66	48,01	—	47,64
34	49,18	49,50	49,38	—	49,32
35	50,73	50,89	50,78	—	50,56
36	52,25	52,12	52,12	—	52,22
37	53,76	53,71	53,50	—	53,68
38	55,10	55,06	54,87	—	—
39	56,36	56,47	56,73	—	56,50
40	57,79	57,90	57,86	—	57,74
41	59,10	59,46	59,17	—	59,36
42	60,77	60,63	60,68	60,76	61,05
43	62,16	62,28	62,13	62,29	—
44	63,55	—	63,55	63,40	—
45	65,02	—	64,89	65,12	—
46	66,41	66,49	66,40	67,01	—
47	67,94	67,98	68,00	68,09	—
48	69,33	69,21	69,26	69,13	—
49	70,56	70,77	70,72	70,76	—
50	72,06	72,38	72,11	72,11	—
51	73,45	73,44	73,61	73,37	—
52	74,88	75,10	—	74,98	—
53	77,04	(76,70)	—	76,69	—
54	77,13	77,71	—	—	—
55	79,16	79,14	—	—	—
56	—	80,59	—	—	—
57	82,09	81,93	—	—	—
58	83,32	83,09	—	—	—
59	84,89	84,44	—	—	—
60	86,84	—	—	—	—
61	87,63	—	—	—	—

Die Nullinien der Banden, deren Feinstruktur gemessen war, wurden so ermittelt, daß mit Hilfe der Werte für D und B ein Q-Zweig berechnet wurde, der so lange verschoben wurde, bis er mit dem beobachteten Q-Zweig gut zusammenfiel. Kleine systematische Abweichungen, die dabei noch auftraten, konnten durch geringfügige Abänderungen einiger B-Werte korrigiert werden[1]). Die Tabelle enthält die so zum Teil korrigierten B-Werte, für die auch die obigen Formeln gelten. Die Nullinien der anderen Banden sind in der oben schon angegebenen Weise ermittelt worden.

Tabelle 5. Rotationskonstanten.

v	$^1\Sigma$		$^1\Pi$	
	B''_v cm^{-1}	D'' cm^{-1}	B'_v cm^{-1}	D' cm^{-1}
0	0,783 40	$1{,}09 \cdot 10^{-6}$	0,727 40	$1{,}29 \cdot 10^{-6}$
1	0,777 90		0,720 77	
2	0,772 26			
3	0,766 71			
	$\alpha'' = 0{,}005\,57$		$\alpha' = 0{,}006\,63$	

F. Die Konstanten des P N*-Moleküls.*

In Tabelle 6 sind die oben ermittelten Konstanten des P N-Moleküls für die beiden beteiligten Elektronenzustände sowie die daraus ermittelten Werte für die Kernabstände und die Dissoziationswärmen zusammengestellt.

Die Dissoziationswärmen sind durch lineare Extrapolation nach dem Verfahren von Birge und Sponer ermittelt worden. Da nur zehn bzw. neun Schwingungsquanten beobachtet sind, während bis zur Dissoziation etwa 95 bzw. 76 vorhanden sind, sind die angegebenen Werte nicht sehr genau und nur als obere Grenzen zu betrachten. Da der untere Zustand $^1\Sigma$ der Banden sehr wahrscheinlich der Grundzustand ist (siehe weiter unten), entsteht er wie bei N_2 aus den normalen Atomen (^4S). Aus diesen entsteht aber kein weiterer Singulettzustand, insbesondere kein $^1\Pi$-Zustand. Dieser muß sich vielmehr aus *zwei angeregten* Atomen ergeben, da sich aus einem angeregten Atom im ^2D- oder ^2P-Zustand [andere Zustände kommen nicht in Frage[2])] und einem normalen Atom (^4S) überhaupt kein Singulett-

[1]) Die Berechnung der B aus den ΔF-Werten ist ja von geringerer Genauigkeit als die aus den Zweigen selbst. Man erhält jedoch aus den Q-Zweigen nur die relativen Werte der B sehr genau. Daher ist die relative Genauigkeit der obigen B-Werte ($\pm$ 0,00004) merklich größer als die absolute Genauigkeit ($\pm$ 0,0002).

[2]) H. Lessheim u. R. Samuel, ZS. f. Phys. **84**, 637, 1933, haben kürzlich mit Recht auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung der anormalen Terme hingewiesen, doch dürften diese hier sehr hoch liegen und daher nicht in Frage kommen.

zustand ergeben kann. Die Mindestanregungsenergie der Dissoziationsprodukte des $^1\Pi$-Zustandes ist daher 2,37 (^2D von N) + 1,40 (^2D von P) = 3,77 Volt. Um so viel muß die Dissoziationsenergie des Grundzustandes kleiner sein als die Arbeit zur Dissoziation über den angeregten Zustand

Tabelle 6. Konstanten des PN-Moleküls.

		$^1\Sigma$	$^1\Pi$
A_0	cm^{-1}	0	39 688,52
A_e	cm^{-1}	0	39 805,66
ω_0	cm^{-1}	1 330,26	1 095,87
ω_e	cm^{-1}	1 337,24	1 103,09
$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e$	cm^{-1}	6,983	7,222
$D_0 \approx D_e$	cm^{-1}	63 000	41 500
(Diss. Wärme)	Volt	7,8 (6,3)	5,1
B_0	cm^{-1}	0,783 40	0,727 40
B_e	cm^{-1}	0,786 21	0,730 71
a	cm^{-1}	0,005 57	0,006 63
D (Rot. Konst.)	cm^{-1}	$1{,}09 \cdot 10^{-6}$	$1{,}29 \cdot 10^{-6}$
r_0	Å	1,489 6	1,545 9
r_e	Å	1,486 9	1,542 4
I_0	10^{-40} g cm²	35,289	38,006
I_e	10^{-40} g cm²	35,163	37,834

($A' + D'$). Das ergibt $D'' = 6{,}3$ Volt, eine Zahl, die merklich kleiner ist als die, die sich durch direkte Extrapolation der Grundschwingungsquanten (7,8 Volt) ergibt. Das liegt an der Ungenauigkeit der Extrapolation. Da Extrapolationen aber im allgemeinen zu große Werte geben, dürfte der letztere Wert der genauere sein. Er ist in der obigen Tabelle in Klammern hinzugefügt.

G. Allgemeine Bemerkungen, Vergleich mit anderen Molekülen.

Eine ausführlichere Diskussion der Elektronenstruktur dieses neuen Moleküls wird zusammen mit der einiger ähnlicher Moleküle (CP und PO), deren Bearbeitung hier im Gange ist, später erfolgen. Hier sei nur kurz das Folgende bemerkt.

In Tabelle 7 sind die wichtigeren Konstanten des PN-Moleküls mit denen einer Reihe anderer Moleküle zum Vergleich zusammengestellt. Betrachten wir zunächst die Moleküle PN, CS und SiO. Alle drei haben dieselbe Elektronenzahl, alle drei bestehen aus einem leichten und einem schweren Atom, deren Kernladung sich nur um ± 1 von denen des PN

unterscheidet. Die große Ähnlichkeit dieser Moleküle, wie sie sich in ihren Konstanten äußert (siehe die Tabelle), ist daher nicht verwunderlich. Insbesondere ist bei allen dreien gerade ein $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang und bisher nur ein solcher beobachtet worden und zwar in demselben Spektralgebiet. Es ist daher kein Zweifel möglich, daß dieses einander entsprechende Elektronenübergänge der drei Moleküle sind. Nun ist bei SiO der $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang von Bonhoeffer[1]) auch in Absorption beobachtet worden, d. h. daß der untere Zustand der Banden der Grundzustand von SiO ist. Es folgt daraus mit größter Wahrscheinlichkeit, daß auch bei den Molekülen CS und PN der untere Zustand der beobachteten Banden der Grundzustand ist. Theoretisch ist in Analogie zu N_2 und CO zu erwarten, daß der Grundzustand dieser Moleküle ein $^1\Sigma$-Zustand und nicht $^1\Pi$ ist, daß also

Tabelle 7.

Molekül	Übergang	ν (0,0)	ω_0'	$\omega_0' x_0'$	ω_0''	$\omega_0'' x_0''$	D'' Volt	B_0'	B_0''	r_e' Å	r_e'' Å	
PN	$^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$	39688,5	1095,87	7,222	1330,26	6,983	7,8 (6,3)	0,7274	0,7834	1,542	1,487	[1])
CS	$^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$	38796,3	1062,2	10,05	1276,5	6,00	8,3	0,74	0,79	1,61	1,56	
SiO	$^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$	42644	842,6	5,45	1234,5	5,95	7,9	0,6265	0,724	1,621	1,505	
CP	$^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$	28900,6	827,0	5,44	1232,3	6,75	—	—	—	—	—	[2])
SiN	$^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$	24234,2	1016,30	17,773	1145,00	6,57	—	0,7181	0,7280	1,576	1,568	
PO	$^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$	30584	1151	6,6	1228	7	—	—	—	—	—	
NS	$^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$	39694	938,5	5,5	1212,3	7,75	—	—	—	—	—	
			956,5	10,5								
SO	$^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$	39108,9	623,1	5,65	1117,61	6,116	—	0,4989	0,70613	1,769	1,489	
N_2	$^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$	68962,7	1678,96	13,32	2345,16	14,45	9,0	~1,52	1,992	~1,26	1,094	
P_2	$^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$	46790,1	472,62	2,60	777,62	2,812	5,008	0,2411	0,3133	2,115	1,856	

[1]) F. H. Crawford u. W. A. Shurcliff, Phys. Rev. **43**, 766, 1933.
[2]) Die Daten über den angeregten Zustand von PO rühren her von noch unveröffentlichten Untersuchungen im hiesigen Institut.

[1]) K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. (A) **131**, 363, 1928.

die Banden einen $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergang darstellen, wie oben schon angenommen wurde. Es folgt umgekehrt aus der beobachteten Ähnlichkeit der Konstanten und des Elektronenüberganges, daß die Elektronenstruktur dieser drei Moleküle weitgehend ähnlich ist. Gleichzeitig ergibt sich daraus nochmals eine Bestätigung für PN als Träger des neuen Bandensystems. Unterschiede bestehen vor allen Dingen bezüglich der Dissoziationsvorgänge, da bei CS und SiO anders als bei PN der angeregte $^1\Pi$-Zustand nicht notwendig in zwei angeregte Atome zu dissoziieren braucht, sondern auch in ein normales und in ein angeregtes oder zwei normale Atome dissoziieren kann.

In Tabelle 7 sind weiterhin zum Vergleich auch die Konstanten der Metalloidmoleküle CP, PO, SiN, NS und SO (Grundzustand und erster angeregter Zustand) zusammengestellt, d. h. von Molekülen, die ebenfalls je aus einem Atom der ersten und einem der zweiten Periode des periodischen Systems bestehen[1]). Die Schwingungsfrequenzen und Kernabstände dieser Moleküle (soweit sie ermittelt sind), sind denen der ersten drei ähnlich und wesentlich verschieden von denen der Metalloxyde (MgO, AlO) und Metallhalogenide, die wesentlich kleinere Schwingungsfrequenzen und größere Kernabstände haben. PN hat jedoch von allen diesen Molekülen die größte Schwingungsfrequenz im Grundzustand und den kleinsten Kernabstand, ganz entsprechend dem Verhalten von N_2 zu den analogen Verbindungen der Metalloide der ersten Periode unter sich. Wie N_2 das stabilste unter den letztgenannten Molekülen ist, so ist PN das stabilste unter den zuerst genannten. Es sollte daher auch möglich sein, PN-Moleküle im Gaszustand ohne elektrische Entladungen zu beobachten.

Von besonderem Interesse ist schließlich der Vergleich des PN mit N_2 und P_2. In allen drei Fällen handelt es sich um die Bindung von zwei dreiwertigen Atomen im ^4S-Zustand aneinander. Trotzdem bestehen, wie schon früher betont[2]), zwischen N_2 und P_2 sehr merkliche Unterschiede. Während N_2 einen besonders kleinen Kernabstand hat (siehe oben), hat P_2 einen anormal großen (größer als der des S_2 z. B.). Der erste angeregte Singulettzustand ist bei N_2 $^1\Pi$[3]), bei P_2 $^1\Sigma$[4]). PN ist dem N_2 wesentlich ähnlicher als dem P_2. Es hat vor allem wie N_2 als ersten angeregten Singulettzustand $^1\Pi$ und sein Kernabstand ist nicht sehr verschieden von dem der

[1]) Die Konstanten sind zum größten Teil der ausführlichen Tabelle des Buches von Jevons (l. c.) entnommen.

[2]) G. Herzberg, Ann. d. Phys. (5) **15**, 677, 1932.

[3]) E. T. S. Appleyard, Phys. Rev. (2) **41**, 254, 1932.

[4]) G. Herzberg, Ann. d. Phys. (5) **15**, 677, 1932.

ähnlichen Moleküle. Der größeren Ähnlichkeit mit Stickstoff entspricht auch das von Moldenhauer festgestellte außerordentlich geringe chemische Reaktionsvermögen des festen PN im Gegensatz zu Phosphor. Es ist daher auch nicht unwahrscheinlich, daß PN als Molekül auch chemisch stabil ist. Eine genauere Diskussion dieser Fragen soll, wie erwähnt, später erfolgen.

Weitere Versuche über PN, die zur Auffindung weiterer Elektronenzustände und zur Feststellung, ob wirklich PN auch chemisch als Gas stabil ist, sind in Vorbereitung.

Herrn Prof. Dr. H. Rau möchten wir für sein freundliches Interesse und die Bereitstellung der Mittel des Darmstädter Instituts aufrichtig danken.

Herrn Prof. R. W. Wood möchten wir auch an dieser Stelle unseren besonderen Dank sagen für die außerordentliche Freundlichkeit, uns ein so ausgezeichnetes Gitter zukommen zu lassen.

Der Gitterspektrograph wurde nach Angaben des einen von uns (G. H.) von Herrn Oberwerkmeister K. Sting selbständig konstruiert und in der Institutswerkstätte gebaut. Wir möchten nicht versäumen, Herrn Sting auch an dieser Stelle für die verständnisvolle und besonders praktische Ausführung unseren herzlichsten Dank zu sagen.

Die Mittel für den Bau des Spektrographen wurden von der Helmholtz-Gesellschaft, die für die Anschaffung des Gitters selbst und des Komparators von der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Darmstadt zur Verfügung gestellt. Beiden Gesellschaften möchten wir für ihre großzügige Unterstützung unseren aufrichtigsten Dank aussprechen.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1933.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Beitrag zur kombinierten Benutzung elektrischer und magnetischer Elektronenlinsen.

Von **H. Johannson** und **W. Knecht** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1933.)

Es werden Abbildungen mit Linsensystemen erzeugt, die aus einer elektrischen und magnetischen Linse bestehen. Es wird die Gültigkeit der bekannten optischen Gesetze für das Zweilinsensystem nachgewiesen und die allgemeine elektronenoptische Brechkraftformel für Anordnung der beiden Linsen an der gleichen Raumstelle geprüft.

In einem Vortrag[1]) auf der Physikertagung in Nauheim wurden bereits einige Versuche erwähnt, bei denen ein magnetisches „Okular" hinter einem elektrischen Elektronenmikroskop benutzt worden war (Linsenkombination). Diese Versuche sind inzwischen fortgeführt und auf die Verwendung elektrischer und magnetischer Linsen an *gleicher* Raumstelle (Linsensuperposition) ausgedehnt worden, worüber hier berichtet sei.

1. Allgemeine Brechkraftformel. Für die Brechkraft $1/f$ einer „kurzen" Elektroneneinzellinse, in der sich ein aufgeprägtes elektrisches Potentialfeld, ein magnetisches und das Feld von Raumladungen überlagern, gilt[2]), wenn wir Zylindersymmetrie und achsennahe Strahlen voraussetzen:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_{\mathrm{el}}} + \frac{1}{f_{\mathrm{magn}}} + \frac{1}{f_{\mathrm{rauml}}} \tag{1}$$

$$= \frac{1}{8\sqrt{U_0}} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{E}_z^2 \, \mathrm{d}z}{\sqrt{(U_0+\Phi)^3}} + \frac{e}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{H}_z^2 \, \mathrm{d}z}{\sqrt{U_0+\Phi}} + \frac{e}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varrho \, \mathrm{d}z}{\sqrt{U_0+\Phi}} \right\}, \tag{2}$$

wobei bedeutet:

U_0 = Elektronenenergie in Volt vor und hinter der Linse,
Φ = Potential auf der z-Achse gegen Anode, also $U_0 + \Phi$ = Elektronenenergie an der Stelle z,
$\mathfrak{E}_z$ = elektrische Feldstärke längs der z-Achse an der Stelle z,
$\mathfrak{H}_z$ = magnetische Feldstärke längs der z-Achse an der Stelle z,
ϱ = Raumladung längs der z-Achse an der Stelle z.

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, Phys. ZS. **33**, 898, 1932.
[2]) Vgl. H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; H. Johannson u. O. Scherzer, ZS. f. Phys. **80**, 186, 1933.

Da uns die Wirkung einer Raumladung hier nicht interessiert, vereinfacht sich die Formel zu einem zweigliedrigen Ausdruck. Die beiden Glieder entsprechen den Brechkräften einer elektrischen bzw. magnetischen Linse, wobei für die magnetische Linse nur zu beachten ist, daß die im Nenner stehende Elektronengeschwindigkeit $\sqrt{U_0 + \Phi}$ bei gleichzeitiger Verwendung einer elektrischen Linse natürlich nicht konstant ist.

Das würde nur der Fall sein, wenn die elektrische und magnetische Linse soweit auseinander stehen, daß ihre Felder sich nicht mehr überlagern oder wenn die elektrische Linse gegenüber der magnetischen als „kurz" betrachtet werden darf. Dann vereinfacht sich die Formel der magnetischen Linse zu der bekannten Form:

$$\frac{1}{f_{\text{magn}}} = \frac{1}{8\,U_0}\,\frac{e}{m}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}_z^2\,\mathrm{d}z. \tag{3}$$

2. Eichung der Versuchslinsen. Für die Experimente, durch die die Formel der elektrisch-magnetischen Linse geprüft werden soll, wurden

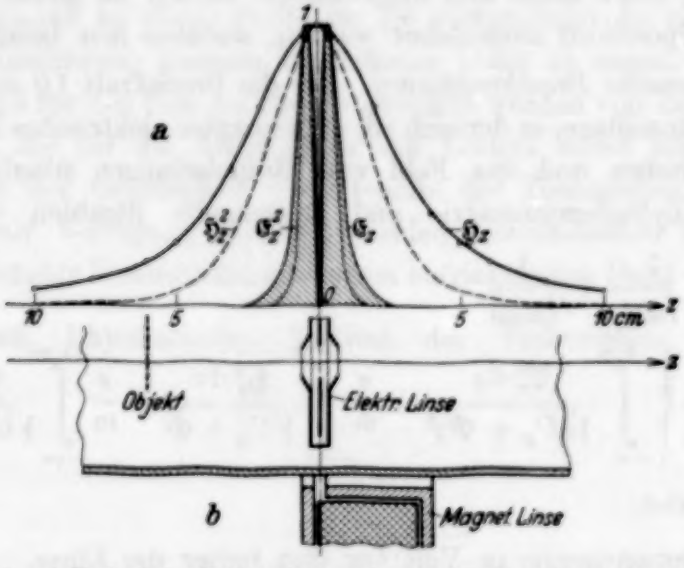

Fig. 1. a) Verlauf der Feldstärken und ihrer Quadrate längs der Achse für die elektrische und die magnetische Linse. b) Schematischer Schnitt durch das kombinierte Linsensystem.

eine verbesserte elektrische Linse[1]) und eine gekapselte magnetische Spule[2]) benutzt. Ihre Größen waren so gewählt, daß die elektrische Linse in die magnetische gestellt werden konnte, wie es Fig. 1b zeigt. Die Verteilung

[1]) H. Johannson u. O. Scherzer, ZS. f. Phys. **80**, 183, 1933.
[2]) E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **12**, 389, 1931.

der Feldstärken $\mathfrak{E}_z$ und $\mathfrak{H}_z$ längs der z-Achse, die durch Modellmessung im elektrolytischen Trog bzw. durch Induktionsmessung mittels Probespule ermittelt worden waren, ist in Fig. 1a in relativem Maße aufgetragen worden, wobei die Fläche unter der elektrischen Feldstärkekurve zur Erhöhung der Anschaulichkeit schraffiert worden ist. Man erkennt, daß die elektrische Linse einen sehr viel steileren Feldstärkenabfall hat als die magnetische Linse, was natürlich in noch verstärkterem Maße für die Kurven von $\mathfrak{E}_z^2$ und $\mathfrak{H}_z^2$ gilt, die nach Gleichung (1) für die Wirkung maßgebend sind.

Für die beiden Linsen wurden für 750 Volt-Elektronen die Brechkräfte $1/f$ theoretisch und experimentell ermittelt. Die theoretische Bestimmung erfolgte graphisch auf Grund der in Fig. 1b gegebenen Feld-

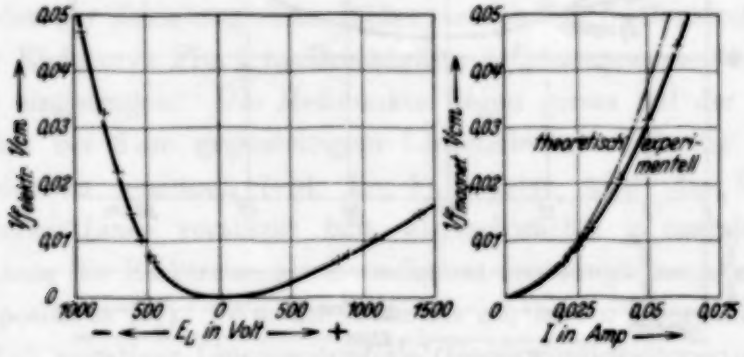

Fig. 2. Kurven der Brechkräfte für 750 Volt-Elektronen
der elektrischen Linse. der magnetischen Linse.

verteilung. Zur experimentellen Bestimmung wurde mit der betreffenden Linse ein scharfes Bild eines bestrahlten Netzes erzeugt. Die aus Gegenstandsweite a und Bildweite b errechnete Brechkraft $\frac{1}{f} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b}$ wurde über der erforderlichen Linsenspannung E_L (bzw. über dem Spulenstrom i) aufgetragen. Durch Verschieben der Linse längs der z-Achse unter Beibehaltung des Abstandes Gegenstand—Bild wurde eine andere zur Bilderzeugung notwendige Brechkraft eingestellt und wieder die zugehörige Linsenspannung (Spulenstrom) ermittelt usf. Das Ergebnis der experimentellen Eichung ist in Fig. 2 wiedergegeben[1]), in die auch die theoretische Brennweitenkurve eingetragen ist.

[1]) Da alle Messungen dieser Arbeit mit Elektronen von 750 Volt durchgeführt wurden, sind als Abszisse der Eichkurven nicht die von der Geschwindigkeit unabhängigen Werte E_L/U_0 bzw. i^2/U_0 gewählt, sondern es sind die unmittelbaren Größen E_L und i beibehalten worden.

3. Messung bei Linsenkombination. Die Meßanordnung, die wir zur Brechkraftmessung des elektrisch-magnetischen Linsensystems benutzten, zeigt Fig. 3b. Durch einen elektrischen Kondensor K wurde die Strahlung einer Oxydkathode mit 750 Volt beschleunigt und auf ein engmaschiges Netz N gerichtet, das der im Abstand $a_e = 6{,}0$ cm fest eingebauten elektrischen Linse L als Objekt diente. Diese Entfernung war so groß gewählt worden, daß auch das $\mathfrak{H}_z^2$-Feld der magnetischen Linse, falls sie in gleicher Entfernung a_e an das Objekt herangebracht wurde, am Objekt bereits

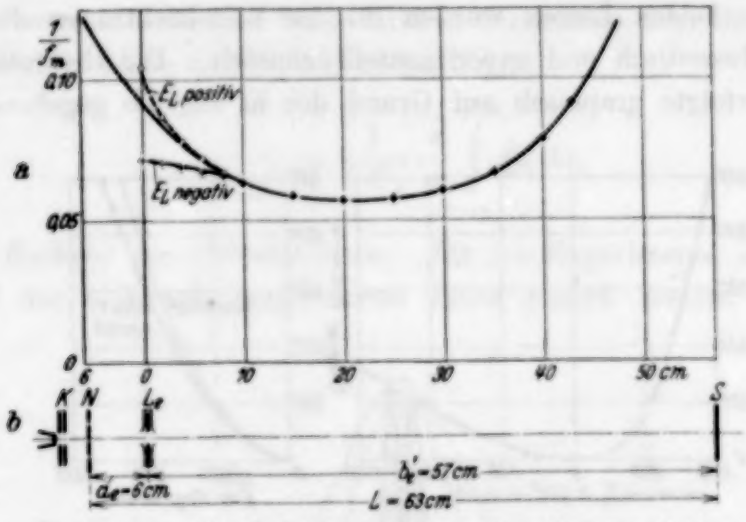

Fig. 3. a) Brechkraft der magnetischen Linse über der Entfernung zwischen elektrischer und magnetischer Linse bei fester Stellung und konstanter Brechkraft der elektrischen Linse und bei konstanter Mikroskoplänge.

unter 1% abgeklungen war (Fig. 1b). Der Leuchtschirm S war in einer Entfernung $b_e = 57$ cm von der elektrischen Linse aufgestellt, das ganze Rohr durch Metallnetz ausgekleidet.

Wir stellen nun die elektrische Linse durch Wahl von $E_L = +975$ Volt auf die relativ geringe Brechkraft[1]) $1/f = 0{,}092$ entsprechend $f_e = 10{,}9$ cm fest ein. Dann kann zwar auf dem Leuchtschirm noch kein Bild entstehen, denn dazu wäre die doppelte Brechkraft $\frac{1}{f} = \frac{1}{a_e} + \frac{1}{b_e} = 0{,}184$ erforderlich. Der Strahlengang wird aber bereits stark zusammengebogen, und zwar so, als ob er nicht vom Gegenstand selbst, sondern von einem virtuellen, der

[1]) Gegenüber den Werten der Eichkurve Fig. 2 wurden die Brechkräfte um 5% geringer eingesetzt. Es hatte sich nämlich ergeben, daß die Brechkräfte der Linse durch den Umbau von der Eich- zur Meßapparatur sich um diesen Betrag geändert hatten, was sich zwanglos durch geringe Verschiebungen der Blenden erklären läßt.

Linse fernerliegenden Punkt käme. Mit $f_e = 10{,}9$ cm und $a_e = 6{,}0$ cm ergibt sich $b_e = -13{,}3$ cm. Jetzt denken wir uns die magnetische Linse in den Strahlengang zwischen elektrische Linse und Schirm gebracht und mit ihr die Wirkung der elektrischen Linse so ergänzt, daß ein Bild auf dem Schirm entsteht. Wir wählen z. B. den Schirmabstand der magnetischen Linse $b_m = 27{,}0$ cm, dann wird $a_m = L - b_m + b_e - a_e = 43{,}3$ cm und damit die zur Bilderzeugung notwendige Brennweite $f_m = 16{,}7$ cm entsprechend $1/f_m = 0{,}060$. Diese Berechnung können wir für alle Stellungen der magnetischen Linse durchführen und erhalten auf diese Weise die in Fig. 3a eingetragene Kurve.

Zur Prüfung, ob die soeben benutzte Linsenkombinationsformel auch wirklich in der Elektronenoptik unbedenklich Anwendung finden kann, wurde nun mit Hilfe der magnetischen Linse auf Bildschärfe eingestellt, der zur Erzielung eines Bildes notwendige Spulenstrom gemessen, nach der Eichkurve Fig. 2 in Brechkräfte $1/f_m$ umgewertet und als Kreis in Fig. 3 eingetragen. Die Meßpunkte liegen genau auf der berechneten Kurve, bis bei 8 cm gegenseitigem Linsenabstand sich die Linsenfelder zu überdecken beginnen (vgl. Fig. 1). Jetzt wird die Wirkung der magnetischen Linse verstärkt bzw. abgeschwächt, je nachdem die elektrische Linse die Elektronengeschwindigkeit erniedrigt (negatives E_L) oder erhöht (positives E_L). Wie zu erwarten ist, ist im Überdeckungsbereich der Einfluß negativer Linsenpotentiale (Geschwindigkeitsverringerung und damit geringere Strahlsteifigkeit) wesentlich kräftiger als der positiver Potentiale.

Im Falle stärkster Beeinflussung, wenn die Mittelebenen der Linsen gerade zusammenfallen, ist die nach der optischen Superpositionsformel zu erwartende Brechkraft der magnetischen Linse

$$\frac{1}{f_{\text{magn}}} = \frac{1}{f} - \frac{1}{f_{\text{el}}} = 0{,}184 - 0{,}092 = 0{,}092.$$

Nach den gemessenen Strömen wird aber beim Eingehen in die — die Beeinflussung nicht berücksichtigende — Eichkurve $1/f_m = 0{,}104$ bei $E_L = +975$ Volt, dagegen $1/f_m = 0{,}0715$ bei $E_L = -490$ Volt.

Für diese beiden Fälle möge die Brechkraft der magnetischen Linse aus der Superpositionsformel Gleichung (2) errechnet werden. In der Formel:

$$\frac{1}{f_m} = \frac{1}{8\sqrt{U_0}} \frac{e}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{H}_z^2 \, dz}{\sqrt{U_0 + \Phi}} \tag{4}$$

kennen wir die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}_z$ und das elektrische Potential Φ längs der z-Achse und können damit den Integranden für $E_L = +975$ Volt und $E_L = -490$ Volt sofort zeichnen. Das Ergebnis ist in Fig. 4 eingetragen, in die auch der Integrand unter der Annahme fehlender Beeinflussung miteingerechnet wurde.

Reduzieren wir die Flächenwerte der planimetrierten Kurven noch im Sinne der nicht vollständigen Übereinstimmung zwischen den theoretischen

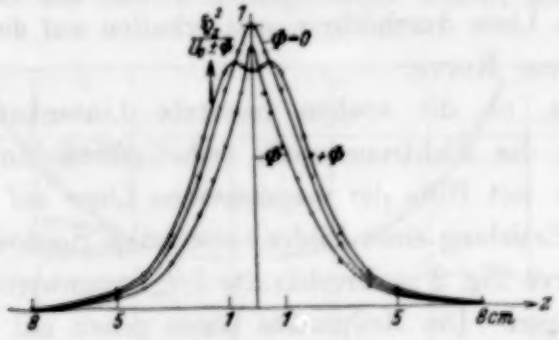

Fig. 4. Zur Berechnung der Brechkraft der magnetischen Linse aus der Superpositionsformel.

und experimentellen Werten der Eichkurve Fig. 2, so erhalten wir die Brechkräfte der kombinierten elektrisch-magnetischen Linse $\frac{1}{f} = \frac{1}{f_e} + \frac{1}{f_m}$. Diese Brechkräfte mit den sonstigen interessierenden Werten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle der (1/f)-Werte des kombinierten Systems.

1/f	Bei $E_L = -490$ Volt	Bei $E_L = +975$ Volt
Wahrer Wert	0,184	0,184
Superposition nicht berücksichtigt . . .	0,164	0,196
Nach der Superpositionsformel berechnet	0,170	0,187

Wenn wir berücksichtigen, daß Gleichung (4) nur eine Näherungsformel ist, so werden wir mit der Übereinstimmung, die bei positivem E_L sehr gut ist, auch bei negativem E_L zufrieden sein müssen.

Zur Erklärung der Beckschen Versuche über das Auflösungsvermögen des Mikroskops im Dunkelfeld.

Von **G. Stade** und **H. Wetzlich** in Dresden.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1933.)

Wird ein ebenes Gitter mit endlicher Strichzahl mit einem Objektiv abgebildet, dessen Apertur nach der Abbeschen Theorie nicht mehr zur Auflösung des Gitters ausreicht, so tritt, je nach den Beleuchtungsbedingungen, eine Erhaltung oder eine Verringerung der Strichzahl unter Erhaltung der Gesamtbreite des Gitterbildes ein.

I. Teil.

Von **G. Stade.**

Zur Untersuchung des Abbildungsvorganges im Mikroskop sind zwei Theorien herangezogen worden: die Selbstleuchter- und die Nichtselbstleuchtertheorie. Nach Versuchen verschiedener Autoren gelang es M. Berek[1]), festzustellen, unter welchen Bedingungen die Abbildung eines mikroskopischen Objektes der eines Selbstleuchters äquivalent ist. Er führt zu diesem Zweck die sogenannte Konsonanzfunktion K ein, die gegeben ist durch

$$K = \frac{H_{\text{Max.}} - H_{\text{Min.}}}{H_{\text{Max.}} + H_{\text{Min.}}}, \tag{1}$$

wobei $H_{\text{Max.}}$ und $H_{\text{Min.}}$ die extremalen Helligkeiten sind, die vom Objekt an die verschiedenen Stellen der Eintrittspupille des Objektivs gelangen. Die Grenze zwischen beiden Theorien findet man aus (1) durch:

$K > \frac{2}{3}$ (starke Konsonanz), entspricht vorwiegend einer Nichtselbstleuchterabbildung;

$K < \frac{1}{3}$ (starke Dissonanz), entspricht vorwiegend einer Abbildung, die der eines Selbstleuchters äquivalent ist.

Als Beispiel wurde von Berek diese Funktion für ein aus zwei sehr schmalen Spalten bestehendes Objekt im Hell- und Dunkelfeld berechnet. Im Anschluß an diese Untersuchung berechnete ich die Konsonanzfunktion für Objekte mit drei und vier Spalten und als Grenzfall für ein Objekt

---

[1]) M. Berek, Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes. ZS. f. Phys. **36**, **37**, **40**, 1926/27.

mit sehr vielen Spalten. Trägt man den Konsonanzgrad über dem von Berek eingeführten rationellen Maßstab

$$\sigma = s \cdot \frac{A_0}{\lambda_0} \tag{2}$$

auf, so erhält man die in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Kurven. Zu Fig. 1 will ich in diesem Zusammenhang nur sagen, daß es in jedem Falle zur Er-

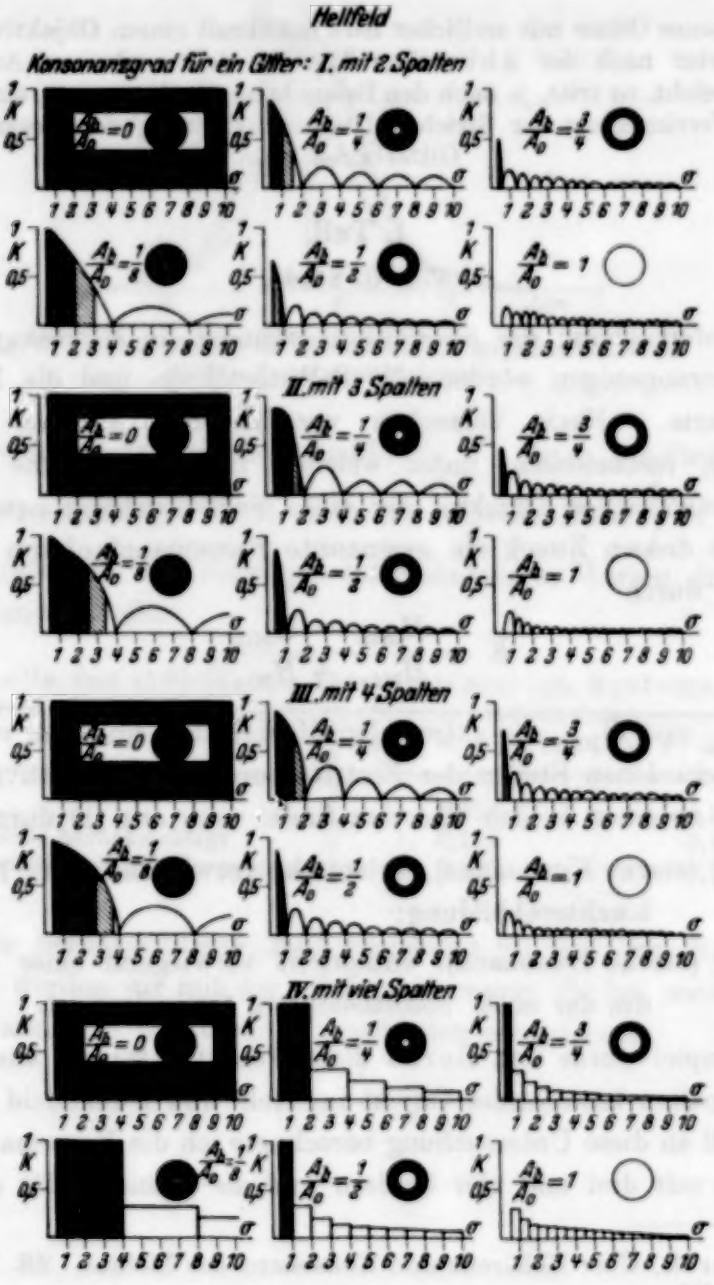

Fig. 1.

zeugung einer dissonanten Abbildung genügt, die Beleuchtungsapertur A_b gleich der Aufnahmeapertur A_0 zu machen.

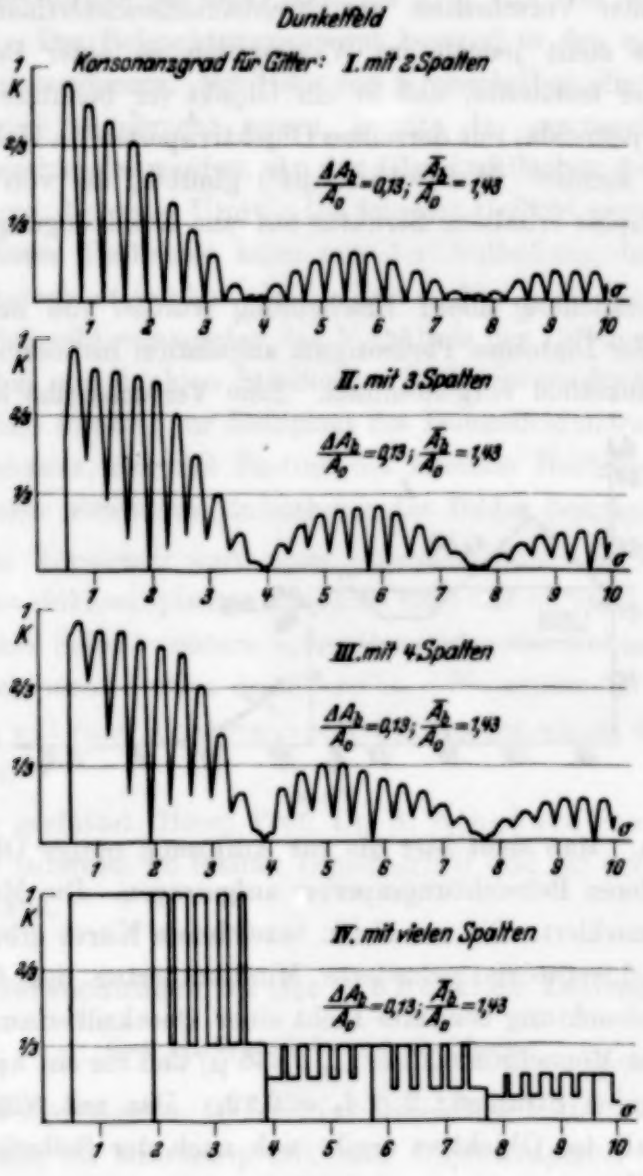

Fig. 2.

Im Dunkelfeld ist der Fall berechnet, der einer Beleuchtung mit dem Spiegelkondensor von Ignatowsky und einer Aufnahme mit dem zugehörigen Objektiv entspricht:

$$\frac{\overline{A_b}}{A_0} = 1{,}43, \qquad \frac{\Delta A_b}{A_0} = 0{,}13,$$

wobei $\overline{A_b}$ die mittlere Beleuchtungsapertur, $2\,\Delta A_b$ das Aperturintervall der beleuchtenden Strahlen ist. Man sieht, daß an der Auflösungsgrenze

($\sigma = \frac{1}{2}$) der Konsonanzgrad mit Vergrößerung der Strichzahl des Objektes anwächst, um im Grenzfalle gleich 1 zu werden. Demnach muß ein Gitter stets nach den Vorschriften der Nichtselbstleuchtertheorie abgebildet werden. Dies steht jedoch im Widerspruch zu einer Bemerkung von C. Beck[1]), der feststellte, daß er ein Objekt (er benutzte die Diatomee Amphipleura pellucida) mit derselben Objektivapertur im Hell- und Dunkelfeld auflösen konnte. H. Siedentopf[2]) glaubte, die von Beck in der Mikrophotographie erhaltene Struktur auf eine Randbeugung zurückführen zu können.

Zur Untersuchung dieser Erscheinung wurden von mir Auflösungsversuche an der Diatomee Pleurosigma angulatum im monochromatischen Lichte im Dunkelfeld vorgenommen. Eine Versuchsreihe sei in Fig. 3, I

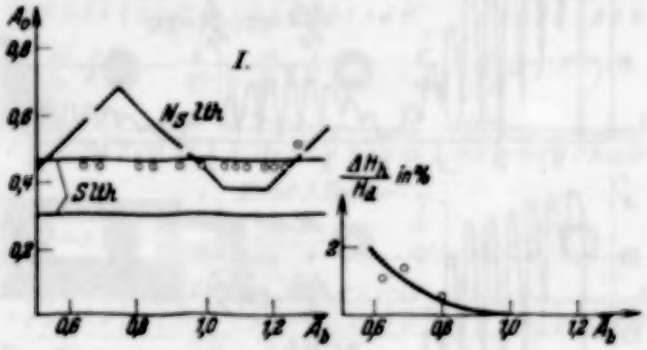

Fig. 3.

wiedergegeben. Man sieht hier die zur Auflösung nötige Objektivapertur über der mittleren Beleuchtungsapertur aufgetragen. Die Meßpunkte sind durch Ringe markiert. Die mit *Nslth.* bezeichnete Kurve gibt die nach der Nichtselbstleuchtertheorie geforderte Mindestapertur des Objektivs an, für das zur Beleuchtung benutzte Licht einer Quecksilberlampe zusammen mit einem Zeiss-Monochromatfilter (λ_2 0,436 μ) und für ein Aperturintervall der beleuchtenden Strahlen: $2\,\Delta A_b = 0{,}12$. Das mit *Slth.* bezeichnete Aperturintervall des Objektivs ergibt sich nach der Selbstleuchtertheorie aus der Formel

$$A_0 = k\,\frac{\lambda_0}{d}, \tag{3}$$

wobei der Faktor k zwischen 0,4 und 0,6 liegt. Man sieht, daß die experimentell gefundene Auflösungsgrenze fast vollkommen innerhalb des durch die Selbstleuchtertheorie geforderten Aperturintervalls liegt. Dieses Ergebnis stimmt demnach mit der Beckschen Aussage überein.

[1]) C. Beck, The Microscope. London 1924. Bd. II.

[2]) H. Siedentopf, Über die optische Abbildung von Nicht-Selbstleuchtern. ZS. f. Phys. **50**, 1928.

Eine Randbeugung kann bei der Diatomee Pleurosigma angulatum niemals mit der Struktur zusammenfallen. Auch weicht der im Dunkelfeld gemessene Strichabstand um nicht mehr als 10% von dem im Hellfeldbild gemessenen ab. Der Beleuchtungsapparat bestand in den meisten Fällen aus einem Linsenkondensor. Mit Hilfe von Kreisscheiben, die in der Ebene der Kondensoriris angebracht waren, konnte das gewünschte Aperturintervall herausgeblendet werden. An den Glas-Luftflächen des Kondensors entstehen Reflexe, die unter Umständen falsches Hellfeld erzeugen können. Der Einfluß dieses Hellfeldes kann aus der Aufhellung der Umgebung der Diatomee berechnet werden. Man erhält so Fig. 3, II. Es ist hier über der mittleren Beleuchtungsapertur das Verhältnis der Differenz der Helligkeiten von hellen und dunklen Streifen im Bild, wie sie durch das falsche Hellfeld entstehen würden, zur Helligkeit des Dunkelfeldbildes aufgetragen. Man erkennt hieraus, daß der Einfluß des falschen Hellfeldes nicht über 2% groß ist, also nichts zur Entstehung des Bildes beiträgt.

Aus diesen Versuchen muß man folgendes schließen: Entweder die Abbildung eines mikroskopischen Objektes ist auch im stark konsonanten Gebiete der eines Selbstleuchters äquivalent; oder die Nichtselbstleuchtertheorie ist noch nicht restlos durchforscht. Sie müßte in diesem Falle eine Auflösung mit einer kleineren Apertur gestatten, als sie die Abbesche Theorie fordert.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Klughardt an dieser Stelle für sein großes Interesse an meiner Diplomarbeit und für deren stete Förderung zu danken.

II. Teil. Untersuchungen an der Abbeschen Diffraktionsplatte.

Von **H. Wetzlich** und **G. Stade.**

Betrachtet man das aus 50 Strichen bestehende Gitter der Abbeschen Diffraktionsplatte im Mikroskop mit einer Objektivapertur von

$$A_0 = \frac{1}{2}\frac{\lambda_0}{d},$$

so sieht man die Struktur aufgelöst, wenn gerade zwei Maxima in die Eintrittspupille fallen. Verschiebt man jetzt langsam die Kondensoriris, so daß nur noch ein Maximum in das Objektiv gelangt, so kann man folgende Erscheinung feststellen: Während erst alle Gitterstriche gleiche Helligkeit aufweisen (Fig. 4), sinkt jetzt die Helligkeit einer Anzahl von Strichen ein, während die jeweils benachbarten Striche gleichhell zu bleiben scheinen.

Zugleich beobachtet man eine kleine Verschiebung der Striche. Der Untergrund hellt sich auf (Fig. 5). Ist schließlich das Hauptmaximum, mit dem man abbildet, in die Mitte der Eintrittspupille des Objektivs gelangt, so erhält man eine Gitterstruktur, die bei gleicher Gesamtbreite nur halb so viel Striche aufweist wie das Bild, das durch zwei Interferenzmaxima entsteht (Fig. 6). Dieses Versuchsergebnis steht im Widerspruch zur Abbeschen Theorie. Fragt man sich, wie sich diese Erscheinung erklären läßt, so findet man folgendes: Bei den Berechnungen, die bisher zur Theorie der Abbildung von Gittern angestellt wurden[1]), betrachtete man immer die Zahl der Gitterstriche als sehr groß und schloß dann von einem solchen Gitter auf eine einfachere Struktur. Die folgende Rechnung soll zeigen, daß schon bei einem Gitter von etwa 50 Strichen die Vereinfachungen, die bei Gittern mit sehr vielen Spalten angebracht werden, nicht zu richtigen Resultaten führen.

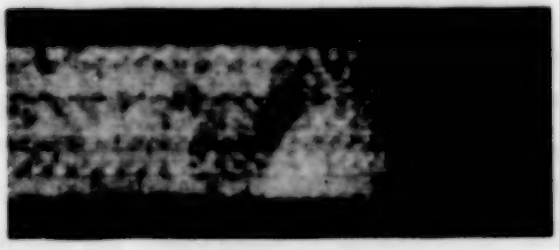

Fig. 4.

Fig. 5.

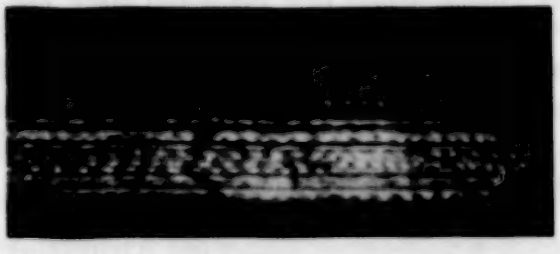

Fig. 6.

Ein Gitter, etwa das der Diffraktionsplatte, werde im Mikroskop betrachtet. Das Intervall der Beleuchtungsapertur sei sehr klein. Die mittlere Beleuchtungsapertur sei so groß, daß ein durch Interferenz am Gitter entstehendes Hauptmaximum gerade in die Mitte der Eintrittspupille des Objektivs fällt, also:

$$\overline{A_b} = (0, 1, 2, \ldots,) \cdot \frac{\lambda_0}{d}. \qquad (4)$$

[1]) Vgl. z. B. O. Lummer u. F. Reiche, Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop von Ernst Abbe. Braunschweig 1910.

Die Objektivapertur sei

$$A_0 = \frac{1}{2}\frac{\lambda_0}{d}. \tag{5}$$

Es fällt nur ein Maximum in das Objektiv. Die Helligkeitsverteilung in der Bildebene ergibt sich zu[1])

$$\left.\begin{aligned} H = k\left\{\int\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X \int\limits_{\text{Apertur}} \cos\frac{2\pi}{\lambda_0}\left[A(x-X) - \overline{A_b}\,X\right]\mathrm{d}A\right\}^2 \\ + k\left\{\int\limits_{\text{Objekt}} \mathrm{d}X \int\limits_{\text{Apertur}} \sin\frac{2\pi}{\lambda_0}\left[A(x-X) - \overline{A_b}\,X\right]\mathrm{d}A\right\}^2. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Hierbei sollen die Gitterstriche parallel zur Y-Achse verlaufen. Die Beleuchtung soll senkrecht zu den Gitterstrichen erfolgen. Es ist ferner X die laufende Koordinate bei der Integration über das Objekt, x der dem Bildpunkt, in dem die Helligkeit bestimmt werden soll, entsprechende Objektpunkt.

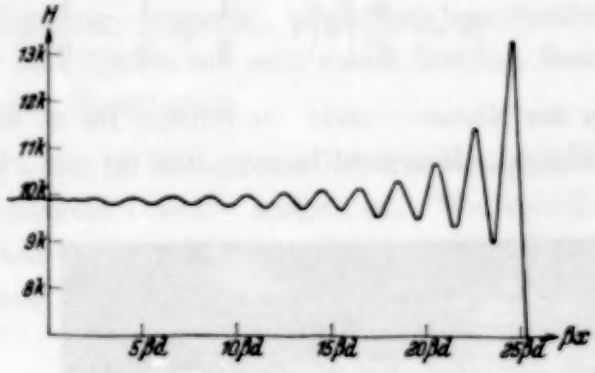

Fig. 7.

Da man bei dem betrachteten Gitter, dessen Striche sehr schmal sein sollen, nur diskrete Elemente und keine kontinuierliche Folge vor sich hat, geht das Integral über das Objekt in eine Summe über alle Striche über. Führt man den in (4) gegebenen Ausdruck für $\overline{A_b}$ ein und beachtet, daß nach obigem

$$X = \nu d$$

ist, wobei ν eine ganze Zahl sein muß, so folgt, wenn das Gitter symmetrisch zu $X = 0$ liegt,

$$\left.\begin{aligned} H = k\left\{\sum_{-n}^{n}{}_{\nu} \int\limits_{\text{Apertur}} \cos\frac{2\pi}{\lambda_0} A\,(x - \nu d)\,\mathrm{d}A\right\}^2 \\ + k\left\{\sum_{-n}^{n}{}_{\nu} \int\limits_{\text{Apertur}} \sin\frac{2\pi}{\lambda_0} A\,(x - \nu d)\,\mathrm{d}A\right\}^2. \end{aligned}\right.$$

[1]) Mieczyslaw Wolfke, Allgemeine Abbildungstheorie selbstleuchtender und nicht selbstleuchtender Objekte. Ann. d. Phys. **4**, 39, 1912.

Führt man die Integration über die Apertur $\left(\text{von } -\frac{1}{2}\frac{\lambda_0}{d} \text{ bis } +\frac{1}{2}\frac{\lambda_0}{d}\right)$ aus, so erhält man

$$H = k\left|\sum_{-n}^{n}{}_{\nu}\frac{1}{x-\nu d}\sin\pi\left(\frac{x}{d}-\nu\right)\right|^2. \tag{7}$$

Die Helligkeit im Bilde eines Gitterstriches, also für $x = ad$, ist, da kein Glied außer $\nu = a$ etwas zur Summe beiträgt,

$$H = k\frac{\pi^2}{d^2}. \tag{7a}$$

Ist

$$x = \frac{d}{2},$$

so findet man für H:

$$H = \frac{k}{d^2}\left[4\left(1-\frac{1}{3}+\frac{1}{5}-\frac{1}{9}+\cdots+\frac{1}{49}\right)-\frac{2}{51}\right]^2. \tag{7b}$$

In der Klammer steht die Summe für π, die jedoch mit dem Gliede 4/49 abbricht. Man sieht hieraus, daß für sehr viele Gitterstriche die Helligkeit in den Formeln (7a) und (7b) gleich wird. In diesem Falle verschwindet jede Struktur. Berechnet man nach (7) die Helligkeit und trägt sie über βx auf, wobei β der Abbildungsmaßstab des Mikroskops ist, so erhält man Fig. 7. Man erkennt hieraus, daß sich tatsächlich die experimentell gefundene Vereinfachung berechnen läßt. Zugleich sieht man, daß eine kleine Verschiebung der hellen Stellen des Gitters stattgefunden haben muß.

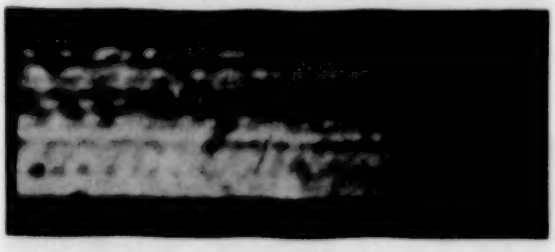

Fig. 8.

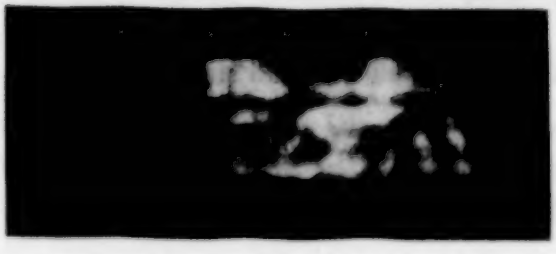

Fig. 9.

Man kann nun vermuten, daß diese Vereinfachung noch weiter eintritt, wenn man die Apertur des Aufnahmeobjektivs verkleinert. Wir haben dies tatsächlich erreicht, wie die Fig. 8 und 9 zeigen. Die Abbildungsqualität wird natürlich geringer, so daß diese Erscheinungen

mit dem Auge nicht mehr verfolgbar sind. Die Aufnahmen wurden daher auf sehr hart arbeitenden Platten (Agfa Autolithplatten) hergestellt.

Aus diesen Betrachtungen läßt sich folgendes aussagen:

1. Die Beckschen Versuche finden ihre Begründung. Die von ihm gefundene Struktur ist keine Randbeugung, sondern sie entspricht etwa unserer Fig. 5. Die Abbildung muß nach den Rechnungen der Nichtselbstleuchtertheorie vorhanden sein, da die Struktur nicht unendlich ausgedehnt ist.

2. Es konnte an einem Gitter von endlicher Ausdehnung gezeigt werden, daß die Berekschen Einwände gegen die Abbesche Theorie berechtigt sind. Es ist nicht möglich, von der Abbildung eines Gitters mit sehr vielen Strichen auf die Abbildung normaler Objekte zu schließen. Wird ein Objekt wie ein Nichtselbstleuchter abgebildet, so besagt dies noch nicht, daß in allen Fällen, in denen die Abbesche Theorie eine Abbildung ohne Wiedergabe der Struktur voraussagt, tatsächlich jede Struktur verschwindet. Nur im Falle eines Gitters mit sehr vielen Strichen finden die Abbeschen Voraussagen ihre Bestätigung.

Vorliegende Untersuchung wurde im Wissenschaftlich-Photographischen Institut der Technischen Hochschule Dresden ausgeführt. Wir sprechen Herrn Prof. Dr. Luther, der uns die Einrichtungen des Instituts entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellt hat, an dieser Stelle unseren Dank aus.

Zur photographischen Wirkung ultraweicher Röntgenstrahlen.

Von **M. Renninger** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1933.)

Es wird ein photographischer Effekt beschrieben, nach welchem bei Aufnahmen auf Schleussner-„Doneo"-Film die gemessene Halbwertsbreite der C-K_a-Linie in reproduzierbarer Weise mit ihrer Schwärzung im Maximum zunimmt, auch wenn Konstanz der Aufnahmebedingungen unbedingt gewährleistet ist.

Im folgenden soll von einigen Beobachtungen ausführlicher berichtet werden, die vom Verfasser anläßlich seiner Untersuchung[1]) über die K_a-Linie des Kohlenstoffs gemacht und dort nur kurz angedeutet wurden. Eine neuere Arbeit von Prins[2]) über den gleichen Gegenstand läßt es mir lohnend erscheinen, die Beobachtungen jetzt noch mitzuteilen, da sie, obgleich noch ungeklärt, vielleicht einiges Licht auf die Verschiedenheit der gefundenen Ergebnisse werfen könnten und weil andererseits ihre Mitteilung auch noch bei kommenden Untersuchungen, die sich mit Messungen absoluter Linienbreiten befassen, nützlich sein könnte.

Wie schon in (H) angedeutet, zeigten die Photometerkurven der von der C-K_a-Linie gewonnenen Aufnahmen eine Abhängigkeit ihrer Halbwertsbreite (*Gesamt*breite in *halber* Höhe) von der Schwärzung im Maximum, d. h. ungefähr von der Belichtungszeit. Diese zunächst an *verschiedenen* Aufnahmen festgestellte Abhängigkeit ist in Fig. 1 dargestellt. Die Meßpunkte entsprechen den verschiedenen Aufnahmen, welche hinsichtlich der Linien*form ausnahmslos* die in (H) mitgeteilten, für Graphit, Diamant und Carborund verschiedenen Merkmale aufweisen. An dem getrennten Verlauf der Abhängigkeit für die drei Materialien ist auch die Realität der in (H) angegebenen Breitenunterschiede zwischen denselben deutlich zu erkennen. Die vorhandenen Aufnahmen umfassen nur das Gebiet verhältnismäßig geringer Maximalschwärzung (bis $S \approx 0{,}55$) wie sich der Figur ebenfalls entnehmen läßt.

Um den naheliegenden Gedanken zu prüfen, ob vielleicht die Breitenunterschiede durch verschiedene Aufnahmebedingungen, etwa verschiedene

---

[1]) M. Renninger, ZS. f. Phys. **78**, 510, 1932; künftig mit (H) zitiert.
[2]) I. A. Prins, ebenda **81**, 507, 1933.

Spannung, verschiedene Zustände der Antikathode, des Brennfleckes u. ä. verursacht sind, obwohl diese bei allen Aufnahmen *ungefähr* die gleichen, in (H) angegebenen waren, wurde versucht, eine stark und eine schwach geschwärzte Linie unter *genau gleichen Bedingungen* zu erhalten. Dies konnte erreicht werden durch *intermittierende Abdeckung* einer Hälfte der Linie während einer Aufnahme. Ein Schirm vor der einen Linienhälfte wurde während der einige Stunden dauernden Exposition in Abständen von Viertelstunden auf etwa 2 Minuten entfernt. (Dies konnte während des Betriebes von außen geschehen.) So entstand auf einer und derselben Aufnahme die Linie hälftig stark und hälftig schwach

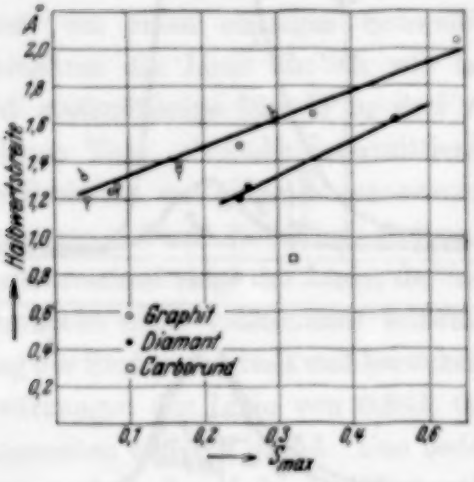

Fig. 1.
Abhängigkeit der Halbwertsbreite der C-K_α-Linie von der Schwärzung im Maximum bei Aufnahmen auf Doneo-Film. (Die mit Strichen als zusammengehörig angedeuteten Punkte stammen jeweils von einer und derselben an verschiedenen Stellen der Linie während der Exposition intermittierend abgedeckten Aufnahme. Die Punkte ↻ gehören zur Aufnahme der Fig. 2.)

geschwärzt. Das Ergebnis, das bei zwei derartigen Aufnahmen völlig gleichartig ausfiel, zeigt für eine derselben Fig. 2, wo die Photometerkurven I und II der beiden Teile dargestellt sind. Die Antikathode war Graphit. Die aus Fig. 2 entnommenen Halbwertsbreiten liegen innerhalb der Meßgenauigkeit auf der in Fig. 1 dargestellten Abhängigkeit. Es sind die dort mit ↻ bezeichneten Punkte.

Das verwendete Mikrophotometer nach Hartmann in Rosenbergschaltung erlaubt eine direkte Aufzeichnung der Kurven im absoluten Schwärzungsmaß ohne weitere Eichung. Jedoch wurden, um die Möglichkeit einer Vortäuschung des gegenwärtigen Effektes durch irgendwelche Eigenschaften des Photometers zu prüfen, einige der wichtigsten Aufnahmen mit

einem völlig anders konstruierten, registrierenden Photometer[1]) photometriert, mit genau demselben Ergebnis.

Gesagt muß noch werden, daß die Entwicklungsbedingungen bei allen Aufnahmen genau dieselben waren. Der Metol-Hydrochinon-Entwickler

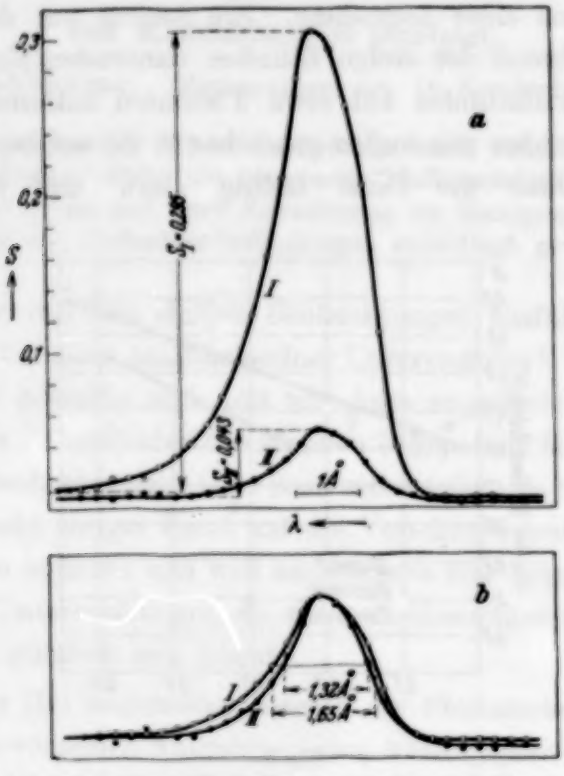

Fig. 2.
Photometerkurven zweier unter genau gleichen Bedingungen (durch intermittierende Abschirmung der Linienhälfte) gewonnener verschieden geschwärzter Teile der C-K_α-Linie (Graphit).
a) Richtige Absoluthöhe der Kurven im Schwärzungsmaß.
b) Kurven auf gleiche Höhe umgerechnet.

wurde jedesmal frisch angesetzt, die Entwicklungstemperatur betrug 18 bis 19° C.

Zur Klärung des Effektes bietet sich einzig der Gedanke an die Gradationseigenschaften des Aufnahmematerials. Beispielsweise ein Schwellenwert der photographischen Schicht oder ein frühzeitiges Umbiegen der Gradationskurve zur Horizontalen hin würde eine Erklärung ermöglichen. Das verwendete Material, Schleussner-Doneo-Film, zeigt, wie schon vorher

[1]) Registrierphotometer des Phys. Inst. der Techn. Hochschule München, konstruiert von Prof. H. Kulenkampff, dem ich auch an dieser Stelle für die Erlaubnis zu dessen Benutzung danken möchte.

im Institut durch Dr. K. Schäfer festgestellt war, bei den angewendten Entwicklungsbedingungen im normalen Röntgengebiet eine völlig lineare Gradationskurve [Schwärzung—Belichtungszeit[1])] bis zu Schwärzungen von 1,2[2]). [Die in (H) S. 517 erwähnte Beobachtung, daß die Breitenverschiedenheiten auch an einer Debyelinie mit Kupferstrahlung auftreten, war noch kurz vor Abschluß der Arbeit gemacht und konnte einer späteren genaueren Nachprüfung nicht standhalten.]

Im ultraweichen Gebiet liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als hier nur *eine* Schicht des doppelseitig begossenen Films geschwärzt wird und auch diese vielleicht nur an der Oberfläche, so daß die Linearität hier nur bis zu geringeren Schwärzungen geht. Um die Gradation auch hier zu prüfen, vor allem, um einen etwaigen Schwellenwert festzustellen, wurde in einer Aufnahme die Linie ähnlich wie beim obigen Versuch durch eine, diesmal stufenförmige Blende in drei Abschnitte unterteilt und diese verschiedenen Teile, ebenfalls intermittierend, unter peinlichst konstant gehaltener Emission mit genau abgemessenen verschiedenen Belichtungszeiten exponiert. Diese Belichtungszeiten verhielten sich wie 1 : 2 : 4. Der Intensitätsverlauf längs der Linie, der infolge der Intensitätsverteilung des Brennflecks nicht vollkommen konstant ist, wurde durch besondere Anordnung der Stufen ermittelt und berücksichtigt. Das Ergebnis waren Maximalschwärzungen der Linie von 0,044, 0,086 und 0,168, entsprechend Belichtungszeiten von 1, 2 und 4. Das bedeutet somit in diesem Schwärzungsbereich innerhalb der Meßgenauigkeit völlige Linearität. Die Breiten- und Schwärzungswerte aus dieser Aufnahme ordnen sich ebenfalls sehr gut in Fig. 1 ein (mit ♀ bezeichnete Punkte). Auch weitere solche Aufnahmen bis zu Schwärzungen von nahezu 0,3 zeigten keine Anzeichen von Unlinearität. Doch schließt die Meßgenauigkeit eine solche nicht mit Sicherheit aus.

Die Weiterverfolgung der Versuche zur Aufklärung mußte damals unterbrochen werden, doch ist eine Wiederaufnahme in Aussicht genommen. Als Möglichkeit kommt doch wohl nur irgendeine Anomalie der Schwärzungsgesetze in Frage.

---

[1]) Im optischen Gebiet wird im Gegensatz hierzu bekanntlich die Schwärzung gegen den *Logarithmus* der Belichtungszeit oder der Intensität aufgetragen, so daß der Begriff „linear" dort eine andere Bedeutung hat.

[2]) Diese schöne Linearität war der Hauptgrund zur Beibehaltung dieses verhältnismäßig grobkörnigen Materials, das die inzwischen von Hautot [Journ. d. phys. et le Rad. (7) **3**, 236, 1933], Prins (l. c.), und Glocker und Kiessig (Naturwissensch. **21**, 593, 1933) gefundenen Feinstrukturen noch nicht hervortreten ließ, so daß diese in den Kurven ausgeglättet sind.

Nicht in Frage zur Erklärung kommen Überstrahlungserscheinungen oder Fluoreszenzstrahlung in der photographischen Schicht. Denn solche Effekte müßten im linearen Teil der Gradationskurve durchaus mit der Belichtungszeit proportional anwachsen.

Jedenfalls hoffe ich mit Sicherheit nachgewiesen zu haben, daß Breitenunterschiede auch unter vollkommen gleichen Aufnahmebedingungen auftreten. Es ist vielleicht nicht ganz von der Hand zu weisen, daß beim Zustandekommen des von Prins gefundenen „breiten" und „schmalen" Linientyps neben den von ihm angeführten Umständen, wie Röhrenspannung, Zustand der Antikathode, Dicke der C-Schicht u. ä. die hier geschilderte Schwärzungsabhängigkeit *mit* hereinspielen könnte, zumal da in der Prinsschen Fig. 2 („schmaler Typus") die Maximalschwärzung der Linie etwa zwei- bis dreimal so groß zu sein scheint als in Fig. 3 („breiter Typus"), wie sich wohl unter Berücksichtigung der Lage des angegebenen Galvanometer-Nullpunktes ersehen läßt[1]).

Ferner hoffe ich gezeigt zu haben, daß bei absoluten Angaben von photographisch gemessenen Linienbreiten im ultraweichen Gebiet und atomtheoretischer Verwertung derselben vorläufig noch einige Vorsicht geboten ist, wenn auch andererseits Aussagen über Einfluß der Gitterbindung und über Lage von Feinstrukturkomponenten in durchaus reproduzierbarer Weise gemacht werden können.

Herrn Professor Dr. R. Glocker möchte ich nochmals bestens danken für wertvolle Ratschläge.

Stuttgart, Institut f. theor. Phys. d. Techn. Hochschule, Sept. 1933.

Anmerkung bei der Korrektur, 23. Oktober 1933. Neuere, inzwischen im Röntgenlaboratorium von Dr. H. Kiessig und Mitarbeitern angestellte Versuche zur photographischen Wirkung der C-*K*-Strahlung scheinen eine Erklärung der geschilderten Breitenabhängigkeit zu ermöglichen. Eine größere Zahl von Aufnahmen mit Stufenblende ermöglichte eine Erhöhung der Genauigkeit für die Bestimmung der Gradationskurve. Es zeigte sich, daß diese schon bei verhältnismäßig geringer Schwärzung sich nach unten abbiegt. Ob diese Krümmung quantitativ zur Erklärung ausreicht, ist noch unsicher. Doch sei hierzu und zu den sich unter ihrer Berücksichtigung ergebenden Linienbreiten auf die demnächst erscheinende Veröffentlichung aus dem Röntgenlaboratorium (Prof. Glocker) verwiesen.

[1]) Als Schleier, über dem sich die Kohlenstofflinie aufbaut, ist natürlich immer der Schleier auf der langwelligen Seite anzusetzen, da die Schleierhöhe auf der kurzwelligen Seite durch den Absorptionssprung gestört ist.

Zur Theorie des Grenzstromes bei Schmelzsicherungen.

Von **J. A. M. van Liempt** in Eindhoven.

(Eingegangen am 8. September 1933.)

Ableitung einer Formel für den Grenzstrom von (insbesondere) dünnen Schmelzdrahtsicherungen, wie diese, in Glühlampen eingebaut, Verwendung finden. Prüfung der Formel an Silber- und Konstantandrähten.

In der Elektrotechnik wird allgemein unter dem Grenzstrom der maximale Strom verstanden, welchen die Sicherung unendlich lange halten kann, im Gegensatz zum Nennstrom, d. h. der Zahl, die auf der Sicherung angegeben ist und welche vorsichtigkeitshalber nur $^1/_2$ bis $^2/_3$ vom Grenzstrom beträgt.

In der elektrotechnischen Literatur findet man verschiedene empirische und theoretische Formeln, die den Grenzstrom als Funktion von Dicke und Material angeben (oberhalb 0,250 mm). Das Ergebnis ist schließlich immer eine Formel von der Form:

$$I = C\,d^x,$$

wo $x = 1{,}5$ bis 1,6 beträgt und C eine Materialkonstante ist [1]), die empirisch bestimmt werden muß. Das Bedürfnis für eine Formel, die besonders für kleinere Drahtdurchmesser, wie sie, in Glühlampen eingebaut, Verwendung finden, gültig ist und die Konstante im voraus wenigstens annähernd zu berechnen gestattet, veranlaßte mich, auf ganz anderem und viel einfacherem Wege eine Formel für den Grenzstrom abzuleiten.

Für die Ableitung dieses Grenzstromes als Funktion von Dicke und Material der Sicherung wenden wir die Grundlagen an, die von I. Langmuir bei seinen Versuchen über die Wärmeabgabe von glühenden Drähten an das diese umgebende Gas ausgearbeitet sind, und die ihn schließlich zur Erfindung der Halbwattlampe geführt haben [2]). Seit Langmuir wissen wir, daß die Energie, die durch einen erwärmten Draht durch Konvektion

[1]) Z. B.: G. Meyer, Zur Theorie der Abschmelzsicherungen. Berlin, Verlag R. Oldenbourg, 1906; E. Jasse, Elektrotechn. u. Maschinenb. **28**, 1030, 1910, Formel 24; R. Edler u. R. Schuster, ebenda **28**, 619, 1910; R. Swierstra, Theorie en praktijk der smeltveiligheden. Amsterdam, v. Mantgem en de Does, 1925; auch betreffend die Berechnung der Schmelzzeiten wird nach diesen Arbeiten verwiesen.

[2]) I. Langmuir, Phys. Rev. **34**, 401, 1912.

und Leitung an das den Draht umgebende Gas abgegeben wird, unabhängig vom Material, linear mit der Drahtlänge zunimmt und daß die Dicke der Drähte, entgegengesetzt zu unserer Erwartung, dabei eine untergeordnete Rolle spielt, d. h. in nicht zu weiten Grenzen zu vernachlässigen ist. Dazu kommt noch, daß gerade bei größeren Dicken die Wärmeabgabe durch Konvektion überhaupt keine bedeutende Rolle mehr spielt.

Beim Schmelzpunkt der Sicherung muß also die durch den elektrischen Strom entwickelte Energie identisch sein mit der Summe der Energie, welche der Draht durch Strahlung verliert und der Energie, welche an das Gas abgegeben wird. Für runden, nicht zu kurzen Draht, wobei die Wärmeverluste an beiden Enden zu vernachlässigen sind, gilt also:

$$I^2 R = K_1 (T_s^p - 293^p) \pi d l + K_2 l,$$

wo I die Stromstärke beim Schmelzpunkt, R den Widerstand beim Schmelzpunkt, K_1 die Strahlungskonstante, T_s den Schmelzpunkt (abs.), p den Strahlungsexponent (Stefan-Boltzmann), d die Drahtdicke, l die Drahtlänge und K_2 die Wärmeabgabekonstante beim Schmelzpunkt bedeuten. Da nun

$$R = \varrho \frac{4 l}{\pi d^2},$$

wo ϱ gleich dem spezifischen Widerstand beim Schmelzpunkt ist, wird

$$I^2 = \frac{\pi^2 K_1 (T_s^p - 293^p) d^3}{4 \varrho} + \frac{\pi K_2 d^2}{4 \varrho}.$$

Für ein bestimmtes Material sind K_1, p, T_s und ϱ konstant, so daß

$$I^2 = C_1 d^3 + C_2 d^2,$$

$$C_1 = \frac{\pi^2 K_1 (T_s^p - 293^p)}{4 \varrho}$$

$$C_2 = \frac{\pi K_2}{4 \varrho}.$$

(Der Faktor 293^p ist meistens zu vernachlässigen.)

Im allgemeinen sind C_1 und C_2 nicht genau zu berechnen, weil die Größen K_1, K_2, p und manchmal auch ϱ nicht bekannt sind. Wir können C_1 und C_2 aber wohl annähernd berechnen, falls wir annehmen, daß das Sicherungsmaterial als schwarzer Körper strahlt. In diesem Falle ist:

$$K_1 = 5{,}7 \cdot 10^{-20} \text{ Watt}/\mu^2,$$

$$p = 4,$$

z. B. für Silber mit

$$T_s = 1233 \text{ abs.},$$

$$\varrho = 11 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm } (\mu^3)$$

finden wir dann:

$$C_1 = \frac{\pi^2 5{,}7 \cdot 10^{-20} (1233^4 - 293^4)}{44 \cdot 10^{-2}} = 1{,}3 \cdot 10^{-6}.$$

Aus Messungen von Langmuir (l. c.) wissen wir, daß K_2 sich zwischen 400 bis 1200° C Drahttemperatur gegenüber Luft von Zimmertemperatur fast linear ändert von 0,12 bis $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Watt/μ (20 bis 125 μ Dicke)

$$C_2 = \frac{\pi 10^{-7}}{44 \cdot 10^{-2}} = 7 \cdot 10^{-4}.$$

Für Konstantan:

$$T_s = 1463 \text{ abs.}$$

mit

$$\varrho = 60 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm } (\mu^3)$$

finden wir:

$$C_1 = \frac{\pi^2 5{,}7 \cdot 10^{-20} (1463^4 - 293^4)}{240 \cdot 10^{-2}} = 1{,}1 \cdot 10^{-6},$$

$$C_2 = \frac{\pi \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-4}}{240 \cdot 10^{-2}} = 1{,}6 \cdot 10^{-4}.$$

Die Formel ist an Silber- und Konstantandrähten geprüft. Wir haben dazu 15 cm lange Drähte horizontal zwischen zwei Nickelelektroden von 2 mm Dicke ausgespannt und von 20% unterhalb des vorläufig bestimmten Schmelzstromes aufwärts die Stromstärke sehr langsam gesteigert, so daß reproduzierbare Werte ($\pm 5\%$) für den Durchschmelzstrom erhalten wurden. Für jede Drahtdicke wurde die Bestimmung dreifach ausgeführt. Messungen mit Gleich- und Wechselstrom gaben innerhalb der Fehlergrenzen keine Unterschiede.

Die Werte für Silber lassen sich darstellen durch die Formel:

$$I^2 = 1{,}9 \cdot 10^{-6} d^3 + 7{,}0 \cdot 10^{-4} d^2 \text{ (Amp. Mikron)},$$

für Konstantan:

$$I^2 = 10^{-6} d^3 + 10^{-4} d^2 \text{ (Amp. Mikron)}.$$

Die mit dieser Formel berechneten Werte sind in der dritten Spalte der Tabelle angegeben; mit Rücksicht auf die eingeführten Annäherungen ist die Übereinstimmung befriedigend. Dies gilt auch für die Konstanten C_1 und C_2. Die Abweichung von C_2 bei Konstantan ist vielleicht auf die entwickelte Oxydationswärme in der Nähe vom Schmelzpunkt zurückzuführen.

Schließlich möchten wir noch erwähnen, daß unsere Formel sich bei größeren Dicken an die obenerwähnten elektrotechnischen Formeln anschließt. Wir schreiben:

$$I^2 = C_1 d^3 \left(1 + \frac{C_2}{C_1 d}\right).$$

Nun ist

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{K_2}{\pi K_1 T_s^p}.$$

Für die schwarzen Körper von T_s rund 1500 abs. wird $C_2/C_1 = 140$. $C_2/C_1\, d$ ist also für $d > 1000\ \mu$ immer mehr zu vernachlässigen. Praktisch kommt dies daraufhinaus, daß bei größeren Dicken die Konvektionsverluste gegenüber den Strahlungsverlusten in Wegfall kommen.

Dicke in Mikron	Grenzstrom in Amp.		Dicke in Mikron	Grenzstrom in Amp.	
	experimentell	berechnet		experimentell	berechnet
		A. Silberdrähte.			
20	0,60	0,54	300	11,1	10,7
30	0,80	0,83	350	13,4	12,9
40	0,95	1,11	400	16,0	15,3
50	1,2	1,4	450	18,3	17,7
60	1,5	1,7	500	21,2	20,3
70	1,8	2,0	550	23,9	23,0
80	2,2	2,4	600	26,6	25,8
90	2,6	2,7	650	29,7	28,6
100	3,1	3,0	700	33,3	31,6
125	3,9	3,8	750	35,5	34,6
150	4,7	4,7	800	37,2	37,7
175	5,5	5,6	850	40,4	40,8
200	6,6	6,6	900	44,3	44,3
225	7,8	7,6	950	46,8	47,5
250	8,9	8,6	1000	48,5	51,0
275	10,0	9,8			
		B. Konstantandrähte.			
20	0,18	0,22	275	5,2	5,3
30	0,30	0,34	300	5,7	6,0
40	0,42	0,47	325	6,5	6,7
50	0,56	0,61	350	7,2	7,4
60	0,70	0,76	400	8,8	9,0
80	1,0	1,1	450	10,2	10.5
100	1,4	1,4	500	12,3	12,3
125	1,8	1,9	600	17,0	16,0
150	2,3	2,4	750	23,0	21,9
200	3,5	3,5	850	26,3	26,2
225	4,1	4,1	1000	33,1	33,2
250	4,6	4,7			

Zusammenfassung.

1. Für den Grenzstrom von (insbesondere dünnen) Schmelzdrahtsicherungen, wie diese in Glühlampen eingebaut Verwendung finden, wird die Formel abgeleitet

$$I^2 = C_1 d^3 + C_2 d^2.$$

Die Materialkonstanten C_1 und C_2 sind im voraus annähernd berechenbar.

2. Die Formel wird an Silber- und Konstantandrähten (0,02 bis 1,0 mm) geprüft und die Ergebnisse mit ihr in befriedigender Übereinstimmung gefunden.

3. Für größere Drahtdicken wird $I^2 = C_1 d^3$ in Übereinstimmung mit der elektrotechnischen Literatur.

Eindhoven (Holland), Phys. Chem. Lab. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Vergleich der sich auf die elektrische Doppelbrechung beziehenden quantentheoretischen Formeln mit der Erfahrung.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

(Eingegangen am 18. September 1933.)

In Gasen erklären im normalen Falle die der molekularen Orientierungstheorie entsprechenden Glieder der quantentheoretischen Formel den Kerreffekt. Die der Voigtschen Theorie entsprechenden Glieder haben dann eine Bedeutung, wenn die Molekel symmetrisch ist. In diesem Falle sind die klassischen Formeln, die einen Zusammenhang zwischen Kerrkonstante und Depolarisationsgrad angeben, nicht mehr anwendbar. Ähnlich kann auch die Boltzmannverteilung einen endlichen Kerreffekt bei symmetrischen Molekeln verursachen, wenn bei denen ein angeregtes Oszillationsniveau tief genug liegt. Die Größenordnung der Glieder wird abgeschätzt und mit der Erfahrung verglichen. — Bei Kristallen, die ein Koordinationsgitter besitzen, entsteht die Doppelbrechung nur nach der Theorie von W. Voigt. Aus der Größenordnung der Formeln läßt sich die Größe des inneren Kristallfeldes abschätzen. In Molekelgittern ist dagegen auch ein Orientierungseffekt möglich. — Im Anhang sind die in einer früheren Arbeit für zweiatomige Molekeln erhaltenen Resultate auf mehratomige Molekeln verallgemeinert.

Ziel dieser Arbeit ist, die vom Autor für den elektrooptischen Kerreffekt hergeleiteten Formeln[1]) mit der Erfahrung zu vergleichen.

§ 1. Zur Berechnung des Gangunterschiedes des zum konstanten elektrischen Felde parallel und senkrecht polarisierten Strahles, müssen wir die Differenz der Brechungsindizes $n_z - n_x$ nach der konstanten Feldintensität E in eine Reihe entwickeln. Die Glieder, die von der Entwicklung des Boltzmannfaktors herrühren[2]), und die der klassischen Langevin-Born-

---

[1]) Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **73**, 386, 1931; **82**, 660, 1933. Im folgenden mit l. c. I und l. c. II zitiert.

[2]) l. c. II (2).

Gansschen molekularen Orientierungstheorie entsprechen, lauten auf ein molekelfestes Koordinatensystem transformiert folgendermaßen[1]):

$$[n_z - n_x]_1 = \frac{\pi N E^2}{n}\left\{\frac{1}{15}\frac{1}{k^2T^2}[(\mu_1^2-\mu_2^2)(\beta_1-\beta_2)+(\mu_2^2-\mu_3^2)(\beta_2-\beta_3)+(\mu_3^2-\mu_1^2)(\beta_3-\beta_1)]\right.$$
$$\left.+\frac{1}{15}\frac{1}{kT}[(\alpha_1-\alpha_2)(\beta_1-\beta_2)+(\alpha_2-\alpha_3)(\beta_2-\beta_3)+(\alpha_3-\alpha_1)(\beta_3-\beta_1)]\right\}. \quad (1)$$

wo

$$\beta_1 = \frac{2}{h}\sum_{n'}\frac{\nu_0(n'n)\,|\,p_{\bar{x}}(nn')\,|^2}{\nu_0^2(n'n)-\nu^2} \quad (2)$$

und

$$\alpha_1 = \frac{2}{h}\sum_{n'}\frac{|\,p_{\bar{x}}(nn')\,|^2}{\nu_0(n'n)} \quad (3)$$

die x Komponenten des symmetrischen Tensors der optischen und der statischen Polarisierbarkeit bedeuten in einem molekelfesten System. Eine analoge Bedeutung haben β_2, β_3, α_2 und α_3. Das Koordinatensystem ist gleich so gewählt, daß dieselben auf Hauptachsen transformiert sind. μ_1, μ_2 und μ_3 sind die Komponenten des Dipolmomentes im molekelfesten System.

Die Abschätzung des Verhältnisses der Größenordnungen des ersten und des zweiten Gliedes in (1), also des Dipol- und des Anisotropiegliedes ergibt[2])

$$\frac{\text{Dipolglied}}{\text{Anisotropieglied}} \sim 10^2. \quad (4)$$

In der optischen Polarisierbarkeit sind diese Glieder, die von den reinen Rotationsfrequenzen herrühren, immer vernachlässigt, weil sie im Verhältnis zu den übrigen Gliedern sehr klein sind. In der statischen Polarisierbarkeit kommen die reinen Rotationsfrequenzen darum nicht vor, weil man diese während der Rechnung zum Dipolgliede hinüberzieht[3]).

Geradeso haben die infraroten Oszillationsbanden auf die im sichtbaren Gebiet gemessenen Dispersionserscheinungen bei zweiatomigen Molekeln keinen bemerkbaren Einfluß[4]). Auf die Kerreffektmessungen im Ultraroten kommen wir noch zurück.

---

[1]) l. c. II (23) und l. c. I (63) und (66). Die hier benutzten Bezeichnungen sind alle dieselben, wie die in den zitierten Arbeiten. Im Anhang dieser Arbeit ist es gezeigt, wie man die in l. c. I benutzte Herleitung mit Hilfe der in l. c. II entwickelten Methoden exakter gestalten kann. Vgl. auch R. Serber, Phys. Rev. **43**. 1003 und 1011, 1933.

[2]) l. c. II, S. 665.

[3]) l. c. I, S. 404, l. c. II, S. 663 und Anhang dieser Arbeit Formel (7).

[4]) Z. B. J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. S. 45.

Die übrigen Glieder der Reihenentwicklung, also die, welche von der Entwicklung des Übergangsmomentes $P(ss')$ und der Eigenfrequenzen herrühren, sind die folgenden[1]):

$$
\begin{aligned}
&[n_s - n_x] \\
&= \frac{4\pi N E^2}{h \overline{S_0 \bar{n}}} \sum_s e^{-\frac{W_{0s}}{kT}} \Bigg\{ \Bigg[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(s's)\,\{P_{1x}(ss')|^2 + P_{0x}(ss')\,P_{2x}(s's) + P_{0x}(s's)\,P_{1x}(ss')\}}{(\nu_0^2(s's) - \nu^2)} - \sum_{s'}^{o} \cdots \Bigg] \\
&\quad - \Bigg[\sum_{s'}^{\pi} \frac{(\nu_0^2(s's) + \nu^2)\,\nu_1(s's)\,\{P_{0x}(ss')\,P_{1x}(s's) + P_{0x}(s's)\,P_{1x}(ss')\}}{(\nu_0^2(s's) - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{o} \cdots \Bigg] \\
&\quad - \Bigg[\sum_{s'}^{\pi} \frac{(\nu_0^2(s's) + \nu^2)\,\nu_2(s's)\,|P_{0x}(ss')|^2}{(\nu_0^2(s's) - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{o} \cdots \Bigg] \\
&\quad + \Bigg[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(s's)\,(\nu_0^2(s's) + 3\nu^2)\,\nu_1^2(s's)\,|P_{0x}(ss')|^2}{(\nu_0^2(s's) - \nu^2)^3} - \sum_{s'}^{o} \cdots \Bigg] \cdot
\end{aligned}
\tag{5}
$$

Die zwei letzten Glieder sind die quantentheoretischen Umdeutungen der Theorie von W. Voigt, der den Kerreffekt nur aus der Verschiebung der Eigenfrequenzen im elektrischen Felde zu erklären versuchte[2]). Die zwei ersten Glieder, die von der Änderung der Übergangsmomente im elektrischen Felde herrühren, sind den genannten ganz analog, so daß wir sie alle zusammen betrachten werden.

Wenn in (5) $s' \to s$ ein reiner Rotationsübergang ist, so kann man die zu verschiedenen Rotationsniveaus gehörenden Glieder paarweise so zusammenfassen, daß durch Entwicklung des Boltzmannfaktors und geeignete Vereinfachungen, ein mit $1/kT$ proportionales Glied entsteht. Diese von den reinen Rotationsfrequenzen herrührenden Glieder sind aber erstens schon neben den übrigen viel zu klein, zweitens aber ist eine reine Rotationsbande nur dann vorhanden, wenn die Molekel ein konstantes Dipolmoment besitzt. Dann sind aber die ganzen Voigtschen Glieder neben dem Dipol- und Anisotropieglieder unbeobachtbar klein.

Bei der Abschätzung der Größenordnung der Formel (5) ist folgendes zu beachten; in den ersten zwei Zeilen kommt das erste und das zweite Glied der Entwicklung des Übergangsmomentes nach der konstanten elek-

---

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **47**, 702, 1928; l. c. I, S. 399.

[2]) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig, B. G. Teubner, 1908. S. 374 und W. Voigt, Elektrooptik in Graetz, Handb. d. Elektrizität und des Magnetismus Bd. I, S. 326.

trischen Feldintensität vor, und diese sind von der folgenden Größenordnung[1]):

$$P_1 \sim \frac{P_0^2}{h\nu(s''s)}, \qquad P_2 \sim \frac{P_0^3}{h^2\nu^2(s''s)}. \tag{6}$$

Da der Quantensprung $s'' \to s$ auch ein reiner Rotationsübergang sein kann, so könnten diese Glieder sehr groß werden: Ein sehr großer Kerreffekt, der nicht zugleich ein Orientierungseffekt ist, widerspricht aber vollständig der Erfahrung. Es gibt aber zwei Methoden mit denen es sich beweisen läßt, daß diese Glieder nur von einer sehr untergeordneten Bedeutung sind; die erste beruht auf der Anwendung des spektroskopischen Stabilitätssatzes[2]), die zweite auf der Behandlung des Falles der angenäherten Entartung nach der Schrödingerschen Störungstheorie. Der zweite Gedankengang ist für unsere Betrachtungen der geeignetere, weil er gleich eine einfache Abschätzung der Größenordnung des Resultates erlaubt.

Es ist bekannt, daß, wenn einige in die Störungsrechnung eingehende Niveaus so nahe beieinander liegen, daß ihre Aufspaltung von derselben Größenordnung wie die Störungsenergie wird, und sie darum Glieder von einer störend hohen Größenordnung ergeben würden, es möglich ist, durch eine geeignete Linearkombination der Eigenfunktionen diese störenden Glieder zu beseitigen. In unserem Falle sind diese Niveaus die zum selben Elektronen- und Oszillationsniveau gehörenden Rotationsniveaus. Dann müssen wir aber in (6) nur die schnellen Frequenzen einsetzen[3]), und erhalten

$$\frac{\text{Anisotropieglied}}{\text{Voigtsche Glieder}} \sim \frac{P^4}{kTh\nu^2} \Big/ \frac{P^4}{h^2\nu^3} = \frac{h\nu}{kT} \sim 10^2. \tag{7}$$

Wenn also eine Molekel ein Anisotropieglied normaler Größe besitzt, kann man bei der heutigen Genauigkeit der Messungsresultate die Voigtschen Glieder immer vernachlässigen.

§ 2. Gase. Bei dipollosen Molekeln kann man einen einfachen Zusammenhang zwischen Kerrkonstante und Depolarisation aufstellen[4]):

$$\frac{n_s - n_r}{nE^2} = \frac{\pi N(\varepsilon - 1)}{15kT(n^2 - 1)} \cdot \frac{10\Delta}{6 - 7\Delta} \cdot \left[\frac{3\cdot(n^2-1)}{4\pi N}\right]^2. \tag{8}$$

[1]) l. c. II (26) und (27).
[2]) l. c. II, S. 671.
[3]) l. c. I, S. 408.
[4]) Z. B. G. Briegleb u. K. L. Wolf, Lichtzerstreuung, Kerreffekt und Molekülstruktur. Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. **21**, H. 3, 1931.

Eine eingehendere Diskussion dieser Frage ist in den Zusammenfassungen von H. A. Stuart[1]), G. Briegleb und K. L. Wolf[2]) und J. W. Beams[3]) zu finden.

Zur Besprechung der experimentellen Daten schätzen wir zuerst die Größenordnung des Anisotropiegliedes ab, welches wir folgendermaßen schreiben:

$$K_1 = \frac{\pi N}{15\,kT}\left[(\alpha_1-\alpha_2)(\beta_1-\beta_2)+(\alpha_2-\alpha_3)(\beta_2-\beta_3)+(\alpha_3-\alpha_1)(\beta_3-\beta_1)\right]. \quad (9)$$

α und β sind hier von den Größenordnungen

$$\frac{2\,|P(ss')|^2}{h\nu(s's)},$$

daher

$$K_1 \sim \frac{\pi N}{15\,kT}\left[\frac{2\,|P(ss')|^2}{h\nu(s's)}\right]^2. \quad (10)$$

Wenn wir für $P(ss')$ $2\cdot 10^{-18}$ elst. Einh., für $\nu(s's)$ die Na D-Linie und für die übrigen Konstanten die bekannten Werte einsetzen, erhalten wir

$$K_1 \sim 10^{-15},$$

was recht gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt[4]). Das Verhältnis des Dipolgliedes zum Anisotropiegliede haben wir schon abgeschätzt. Danach sollte das Dipolglied etwa 100mal größer sein als das Anisotropieglied; in Wirklichkeit ist das Verhältnis nicht so groß, da das Anisotropieglied die schnellen und das Dipolglied die langsamen Resonanzfrequenzen verursachen, schnelle Frequenzen gibt es aber viel mehr, als langsame. Bei den zweiatomigen Molekeln kommt noch dazu, daß von denen einige ein sehr kleines Dipolmoment haben, z. B. Kohlenoxyd 0,118, Jodwasserstoff 0,38 und Bromwasserstoff $0{,}78\cdot 10^{-18}$ elst. Einh.[5]). Darum ist beim CO das Dipolglied von einer noch kleineren Größenordnung, nämlich $0{,}048\cdot 10^{-15}$, wie das Anisotropieglied, das gleich $0{,}127\cdot 10^{-15}$ ist[6]). Chlorwasserstoff hat aber schon ein Dipolmoment normaler Größe $1{,}03\cdot 10^{-18}$, darum sind die zwei Glieder in der Kerrkonstante schon von der normalen Größenordnung, nämlich 5,52 und $0{,}19\cdot 10^{-15}$. Mehratomige

[1]) H. A. Stuart, Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau. Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. Bd. X, S. 159, 1931.

[2]) G. Briegleb u. K. L. Wolf, l. c.

[3]) J. W. Beams, Electric and Magnetic Double Refraction. Rev. Mod. Phys. **4**, 133, 1932.

[4]) Vgl. z. B. G. Briegleb u. K. L. Wolf, l. c., S. 32. Tabelle 8.

[5]) P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929. Tabelle der Dipolmomente am Ende des Bandes.

[6]) G. Briegleb u. K. L. Wolf, l. c., S. 38.

Molekeln haben größtenteils Dipolmomente normaler Größe und Verhältnisse des Anisotropiegliedes zum Dipolgliede von 10 bis 10^2 [1]), wie das nach unserer Abschätzung auch sein muß.

Ganz anders sind die Verhältnisse bei symmetrischen Molekeln. Bei denen muß sowohl das Dipol- wie das Anisotropieglied verschwinden, weil $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 0$ und $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$, $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$ ist. Zur Erklärung des Kerreffektes bleiben nur noch die Voigtschen Glieder übrig. Nach Stuarts[2]) Messungen ist bei Tetrachlorkohlenstoff

$$\frac{n_z - n_x}{E^2} < \pm 0{,}2 \cdot 10^{-15},$$

und dieser Zahlenwert stimmt gut mit der obigen Abschätzung der Voigtschen Glieder überein. Nach demselben Mechanismus können auch andere kugelsymmetrische Molekeln, wie z. B. das Methan einen sehr kleinen Kerreffekt haben, bei denen liegen aber noch keine Messungsergebnisse vor.

Ganz analog sind die Verhältnisse bei den Edelgasatomen, doch müssen wir bei ihnen zuerst untersuchen, ob die Herleitung, die zu (1) führte und die wir in l. c. II nur im Falle von Molekeln durchgerechnet haben, sich auch auf Atome anwenden läßt? Bei Atomen ist das Vorhandensein eines Dipolgliedes selbstverständlich von vornherein auszuschließen. Wie in l. c. II (2) führen wir jetzt ebenfalls statt s explizit wieder die Quantenzahlen njm ein, doch soll jetzt n die Hauptquantenzahl des Elektrons, j die innere Quantenzahl und m wieder die magnetische Quantenzahl bedeuten. Die statischen und optischen Polarisierbarkeiten führen wir wieder nach den Definitionen (3) und (4) in l. c. II ein. Von hier an ist der Beweisgang den bei den Molekeln benutzten ganz analog. Die Eigenfunktion, die wir bei Molekeln in einem Produkt von zwei Faktoren haben spalten können, von denen der eine nur von den die Lage der Molekel im Raume bestimmenden Winkeln und der andere nur von den Koordinaten der Atomkerne und Elektronen im molekelfesten System abhängig waren, können wir bei Atomen analog wieder in zwei Faktoren spalten, von denen der erste nur von der Entfernung vom Atomkern, den wir mit r bezeichnen, und der zweite von zwei Winkeln ϑ und φ abhängt. Im Falle des Einkörperproblems läßt sich die Eigenfunktion mit den bekannten Bezeichnungen so schreiben:

$$\psi = R(nl)\, P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi},$$

wo l die azimutale Quantenzahl bedeutet. Wenn wir noch einen Faktor hinzufügen, der es bezeichnen soll, ob der Elektronenspin parallel oder

[1]) Z. B. H. A. Stuart, l. c., S. 192.
[2]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930.

antiparallel zu l steht, dann können wir die ganze Eigenfunktion endgültig in zwei Faktoren spalten, von denen der erste eine Funktion von r ist und von den Quantenzahlen n und l abhängt, der zweite eine Funktion von den Winkeln ϑ und φ und von den Quantenzahlen j und m abhängig ist. Hat das fragliche Atom mehrere Elektronen, so wird auch nur ein Leichtelektron bei der Berechnung der Übergangsmomente die Hauptrolle spielen, so daß die obige Aufspaltung ihre Gültigkeit mit großer Annäherung behält. Nach diesen Vorbereitungen wollen wir jetzt die Polarisierbarkeiten vom raumfesten auf ein „atomfestes" Koordinatensystem transformieren, von dem wir aber gleich sehen werden, daß es keinen physikalischen Sinn hat. Die Transformation ist der in l. c. II (19) ganz analog, nur daß wir dort die Rotationsfrequenzen neben den schnellen Elektronensprungs- und Oszillationsfrequenzen vernachlässigt haben, hier dagegen die Multiplettaufspaltung, die zu verschiedenen Werten der Quantenzahl j, aber zu gleichen von n und l gehört, vernachlässigen. Die atomfesten Polarisierbarkeiten sind jetzt von der Form

$$\frac{2}{h}\sum_{n'l'}\frac{\nu^0(n'l';nl)\,|\,p_{\bar{q}}(nl;n'l')\,|^2}{\nu_0^2(nl;nl)-\nu^2},$$

wo $\bar{q}$ eine der Koordinaten $\bar{x}$, $\bar{y}$ und $\bar{z}$ bedeutet und das Moment $P_{\bar{q}}(nl;n'l')$ nur nach solchen Funktionen gemittelt wird, die allein von r abhängen. Daraus folgt aber, daß die drei Polarisierbarkeiten identisch sind. Die Summen der Produkte der winkelabhängigen Faktoren, l. c. II (21), können ebenso wie dort behandelt werden und führen zu demselben Resultat.

Damit haben wir also bewiesen, daß zur Erklärung des Kerreffektes der einatomigen Gase nur die Voigtschen Glieder übrig blieben. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man aber nur die Edelgase untersuchen, da nur diese einatomig sind, den Effekt, der jedenfalls sehr klein sein wird, hat man noch nicht nachweisen können. Eine große Bedeutung hat aber die Frage des Kerreffektes der Atome und Atomionen bei den Kristallen, bei denen wir noch auf diese Fragen zurückkommen werden.

Sehr wichtig ist es aber, daß man Formel (8) nur für solche Substanzen hergeleitet hat, die ein normales Anisotropieglied besitzen, so daß wir im Falle der symmetrischen Atome und Molekeln nicht von der Kerrkonstante nach der erwähnten Formel die Depolarisation berechnen können, weil es etwas mit den Voigtschen Gliedern analoges in der Theorie der molekularen Lichtzerstreuung überhaupt nicht gibt.

Es ist aber auch noch ein ganz anderer Umstand vorhanden, welcher das Nichtverschwinden der Kerrkonstante bei symmetrischen Molekeln erklären kann. Bei der Herleitung der Formel (1) haben wir angenommen, daß nur ein zu den schnellen Frequenzen gehörendes Niveau, das Grundniveau bei gewöhnlicher Temperatur berücksichtigt werden muß; sind aber mehrere Oszillationsniveaus bemerkbar angeregt, dann müssen wir Formeln von der Art (1), multipliziert mit den entsprechenden Boltzmannfaktoren, addieren, wo jetzt die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten alle Funktionen des betreffenden Niveaus sind[1]). Symmetrische Molekeln könnten also auch, abgesehen von den Voigtschen Gliedern, eine endliche und meßbare Kerrkonstante und auch einen endlichen Depolarisationsgrad haben, wenn nur die Oszillationsniveaus nahe genug beieinander liegen.

Betrachten wir zuerst den Kerreffekt vom Tetrachlorkohlenstoff. Nach den erwähnten Messungen von Stuart ist hier

$$\frac{n_z - n_x}{E^2} < \pm 0{,}2 \cdot 10^{-15}$$

bei einer Temperatur von 99,4° C. Bei so einer hohen Temperatur wird schon das erste Oszillationsniveau ziemlich stark angeregt sein müssen. Die numerische Ausrechnung ergibt für

$$e^{-\frac{W(n) - W(n')}{kT}}, \tag{11}$$

wo n den Grundzustand und n' das tiefste angeregte Oszillationsniveau bedeutet, die Zahl 3,4, wenn wir für die Wellenlänge der ersten Oszillationsfrequenz $\lambda = 31{,}7\ \mu$ einsetzen[2]). Das ist die tiefste ultrarotaktive Frequenz der CCl_4-Molekel, der eine Oszillation des mittleren C-Atoms relativ zu dem aus den Cl-Atomen gebildeten Tetraeders entspricht. Wenn wir annehmen, daß CCl_4 in diesem angeregten Zustande nur eine kleine Anisotropie besitzt, dann sieht man, daß zur Erklärung der sehr kleinen Kerrkonstante die Boltzmannverteilung wesentlich beitragen, wenn nicht den ganzen Effekt erklären kann. Ob den Effekt beim CCl_4 die Voigtschen Glieder oder die Boltzmannverteilung oder beide gleichzeitig verursachen, könnte nur entschieden werden, wenn die Temperaturabhängigkeit bekannt wäre, da nur die Voigtschen Glieder temperaturunabhängig sind. Leider liegen aber solche Messungsergebnisse nicht vor. Beim Methan ist die Wellenlänge der ersten Oszillationsfrequenz, die demselben Mechanismus entspricht,

[1]) l. c. I, S. 407 und l. c. II, S. 673.

[2]) C. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, S. 274, und K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Ramaneffekt, S. 215.

7,67 μ[1]). Diese in (11) eingesetzt, erhalten wir für das erwähnte Verhältnis 800. Die angeregten Molekeln sind also in einer unbedeutend kleinen Zahl vorhanden. Tatsächlich ist die Kerrkonstante vom CH_4 unmeßbar klein[2]). Bei Atomen liegen die ersten angeregten Niveaus viel höher, so daß sie auch schon deswegen keinen bemerkbaren Kerreffekt verusachen könnten; andererseits aber ist bei einem Atom die Polarisierbarkeit auch in einem angeregten Zustand ein Skalar und kein Tensor, so daß sich für diesen die Anisotropie Null ergibt.

Analog könnte man auch den endlichen Depolarisationsgrad der symmetrischen Molekeln bei der molekularen Lichtzerstreuung durch das Vorhandensein angeregter Molekeln erklären. Doch sind in diesem Falle die Verhältnisse noch wegen der Ramanstreuung kompliziert.

So einen einfachen Zusammenhang zwischen Kerreffekt und Depolarisationsgrad, wie Formel (8), gibt es in den jetzt besprochenen Fällen ebenfalls nicht. Deshalb ist es nicht zu verwundern, daß man z. B. aus der Kerrkonstante des CCl_4 nach (8) einen Depolarisationsgrad berechnet hat, der mit der Erfahrung nicht übereinstimmt.

§ 3. Flüssigkeiten. Die Doppelbrechnung bei den Flüssigkeiten verursacht auch die Einstellung der Molekeln, doch sind die Verhältnisse hier so kompliziert, daß man sich meistens mit qualitativen Aussagen begnügen muß[3]).

Die bis jetzt besprochenen Messungen bezogen sich alle auf das sichtbare Gebiet. G. Szivessy und A. Dierkesmann[4]) haben noch den Kerreffekt im nahen Ultravioletten gemessen. In diesem Gebiet wird aber der Effekt noch von denselben Gliedern verursacht, wie im sichtbaren. Ganz anders ist es bei den Messungen von L. R. Ingersoll und U. R. Winch[5]), die den Kerreffekt im Ultraroten beobachtet haben. Bei der theoretischen Deutung ihrer Messungen, die sich bis 2 μ erstrecken, müssen wir in (2) in den optischen Polarisierbarkeiten auch die Oszillationsrotationsbanden im nahen Ultrarot berücksichtigen, da ja $\lambda = 2\,\mu$ gerade im Gebiet dieser Banden liegt. Außerdem können auch schon die reinen Rotationsbanden hier einen Einfluß haben, da das Verhältnis der Größenordnungen von 10 bis 10^2 ist.

[1]) C. Schaefer-Matossi, l. c., S. 259.

[2]) Nach einer Arbeit von H. A. Stuart u. H. Volkmann, die während der Korrektur erschienen ist, hat auch das $SnCl_4$ eine meßbare Kerrkonstante. Vgl. Ann. d. Phys. **18**. 121, 1933.

[3]) Vgl. hierzu H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **83**, 444 und 461, 1933.

[4]) G. Szivessy u. A. Dierkesmann, Ann. d. Phys. **3**, 507, 1929.

[5]) L. R. Ingersoll u. U. R. Winch, Phys. Rev. **42**, 909, 1932; L. R. Ingersoll, ebenda **37**, 1184, 1931. Während der Korrektur erschien: L. R. Ingersoll u. W. R. Winch, Phys. Rev. **44**, 399, 1933.

§ 4. Kristalle[1]). Die optischen Erscheinungen in Kristallen sind quantentheoretisch noch überhaupt nicht ausgearbeitet. Im folgenden wollen wir uns begnügen mit dem Beweise, daß bei Kristallen nur die Voigtschen Glieder die Doppelbrechung verursachen.

Zuerst betrachten wir die Koordinationsgitter[2]), also die, bei denen in den einzelnen Gitterpunkten Atome oder Atomionen sind. Es fragt sich nun, ob bei denen der Kerreffekt ein Einstellungseffekt ist, oder ob er infolge der Voigtschen Glieder zustande kommt. Es ist noch zu bemerken, daß bei azentrischen Kristallen der Effekt in der elektrischen Feldstärke linear ist, bei zentrischen dagegen quadratisch, wie das schon Pockels[3]) hergeleitet hat. Im Falle der Koordinationsgitter kann aber der Effekt nicht von einer Einstellung herrühren, weil bei Atomen und Atomionen die Polarisierbarkeiten Skalare und nicht symmetrische Tensoren sind, und wie wir es bei der Behandlung der Frage des Kerreffektes der einatomigen Gase bewiesen haben (1), auch auf Atome und Atomionen anwendbar sind. Der Einstellungseffekt verschwindet also. Damit ist es bewiesen, daß den Kerreffekt bei Kristallen nur die Voigtschen Glieder (5) verursachen.

W. Voigt hat in seiner Theorie angenommen, daß die Elektronen der Gitteratome durch quasielastische Kräfte gebunden sind, deren Potentialfunktion die Symmetrie des Kristalls besitzt. Seine Formeln lauten im allgemeinsten Falle, wenn die Absorption vernachlässigt wird[4]):

$$m\frac{\mathrm{d}^2\xi}{\mathrm{d}t^2} + k_{11}\xi + k_{12}\eta + k_{13}\zeta = e(X), \tag{12}$$

wo k_{11}, k_{12} und k_{13} die Konstanten der quasielastischen Kraft sind, die in der klassischen Theorie mit den Quadraten der Eigenfrequenzen der quasielastisch gebundenen Elektronen proportional sind. $e(X)$ ist die von der einfallenden Lichtwelle auf das Elektron ausgeübte Kraft. Der Kerreffekt kommt nach dieser Theorie dadurch zustande, daß die Konstanten der quasielastischen Kraft sich infolge des Feldes ändern, und zwar treten zu ihnen in den Feldkomponenten lineare Glieder im Falle der azentrischen, und quadratische im Falle von zentrischen Kristallen.

In der Quantenmechanik entsprechen den Konstanten der quasielastischen Kraft, die Eigenfrequenzen der Gitteratome oder Ionen, die

[1]) v. Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. Bd. XXI, 1929. Artikel von G. Szivessy, S. 790.

[2]) Eine Klassifikation der Kristallgitter ist bei F. Hund, ZS. f. Phys. **74**, 1, 1932 zu finden.

[3]) F. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik, S. 495. Leipzig, B. G. Teubner, 1906.

[4]) W. Voigt, Elektrooptik S. 324.

gegenüber den Eigenfrequenzen eines freien Atoms infolge des inneren Feldes im Kristall teilweise aufgespalten und verschoben sind. Die Aufspaltung in den verschiedenen Fällen der Symmetrie des Kristallfeldes hat H. Bethe[1]) berechnet. Diese Aufspaltung in der Quantenmechanik entspricht also der Symmetrie der quasielastischen Potentialfunktion in der klassischen Theorie. Unter der Wirkung des äußeren Feldes werden dann diese Eigenfrequenzen weiter verschoben und aufgespalten, das entspricht in der klassischen Theorie dem, daß zu den Konstanten der quasielastischen Kraft von der Feldstärke abhängige Glieder dazutreten. Die linearen und quadratischen Glieder entstehen folgendermaßen: E und ΔE sollen das innere Kristallfeld und das äußere Feld, ergänzt durch die Lorentzsche Kraft, bedeuten, dann kann man die quantenmechanische Formel (5) im einfachsten Falle so schreiben:

$$[n_z - n_x]_2 = \frac{4\pi N \{E^2 + 2E\Delta E + (\Delta E)^2\}}{h S_0 \bar{n}}$$

$$\sum_s e^{-\frac{W_{0s}}{kT}} \left\{ \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(s's)\{|P_{1z}(ss')|^2 + P_{0z}(ss')P_{1z}(s's) + P_{0z}(s's)P_{2z}(ss')\}}{\nu_0^2(s's) - \nu^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \right] \right.$$
$$\left. + \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{(\nu_0^2(s's) + \nu^2)\nu_2(s's)\,|P_{0z}(ss')|^2}{(\nu_0^2(s's) - \nu^2)^2} - \sum_{s'}^{\sigma} \cdots \right] \right\}. \qquad (13)$$

Diese Formel entsteht durch Entwicklung von $\nu(s's)$ und $P(ss')$ nach $E + \Delta E$ in Formeln vom Typ

$$\frac{\nu(s's)\,|P(ss')|^2}{\nu^2(s's) - \nu^2}.$$

Die in E höheren Glieder sind vernachlässigt.

In der Theorie von Voigt[2]) wird mit Hilfe der Formel für den Brechungsindex

$$n^2 - 1 = 4\pi \sum \frac{N \frac{e^2}{m}}{l - \nu^2}, \qquad (14)$$

wo $l = k/m$ mit der Konstante der quasielastischen Kraft proportional ist, mit der das Elektron nach der klassischen Auffassung im Atom gebunden ist, die Differenz $n_z - n_x$ wird gebildet, indem man nach Δl die Formel entwickelt und dann die Differenz $l_z - l_x$ einsetzt. Andererseits aber ist l gleich dem Quadrat der klassischen Eigenfrequenz des Elektrons, diese

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133, 1929.

[2]) Zum Vergleich mit der Quantentheorie sind hier die Voigtschen Formeln nur im allereinfachsten Falle angegeben. Vgl. W. Voigt, Elektrooptik, S. 319.

Eigenfrequenz kann man nach dem Felde ΔE entwickeln, so daß man folgende Reihen erhält[1]: $l_x = l_{0x} + l'_x \Delta E + l'' (\Delta E)^2 \ldots$ und analog für l_z. Das mit ΔE multiplizierte Glied verursacht in beiden Theorien den linearen Effekt der azentrischen Kristalle und das mit $(\Delta E)^2$ multiplizierte den quadratischen Effekt der zentrischen Kristalle. Bei zentrischen Kristallen fällt das lineare Glied heraus, weil zu jedem elementaren Bereich des Kristalles ein anderer gleich großer zu finden ist, wo E das entgegengesetzte Vorzeichen hat, bei azentrischen Kristallen ist das nicht mehr der Fall. Die von der Reihenentwicklung der Übergangsmomente herrührenden Glieder sind den von den Frequenzverschiebungen herrührenden in der ganzen Rechnung analog zu behandeln.

Es entsteht noch die Frage, ob es bei azentrischen Kristallen nicht auch einen wirklichen linearen Kerreffekt gibt, den also die linearen Glieder[2]) in der Reihenentwicklung von $n_z - n_x$ verursachen würden. Das erste Glied dieser Formel entspricht aber wieder einem Einstellungseffekt, verschwindet also in unserem Falle sicher. Die übrigen Glieder könnten auftreten, wenn das äußere Feld einen unsymmetrischen linearen Starkeffekt verursachen könnte. Eine lineare Aufspaltung ist aber nur dann möglich, wenn die Atome im Kristall sehr wasserstoffähnliche Terme besitzen, bei denen die zu verschiedenen Azimutalquantenzahlen gehörenden Niveaus sehr nahe beieinander liegen. Diese Verhältnisse sind aber in einem Kristall sehr unwahrscheinlich. Die Aufspaltung der Terme, die vom inneren Kristallfeld verursacht wird, ist jedoch linear, was damit zusammenhängt, daß das innere Feld nicht monoton in eine Richtung zeigt.

Experimentell sind von den azentrischen Kristallen Quarz von A. Kundt, W. C. Röntgen, A. Pockels und Ny Tsi Ze[3]), Turmalin und Natriumchlorat von A. Pockels untersucht[4]). Die experimentellen Resultate bestätigen in allen drei Fällen die Theorie. Ebenfalls Pockels hat es bewiesen, daß die beobachteten Effekte nur teilweise von der Elektrostriktion herrühren. Ein Teil des Effektes ist immer ein rein elektrooptischer Effekt.

---

[1]) W. Voigt, Elektrooptik, S. 326 und 328. Unser ΔE ist bei Voigt mit E bezeichnet. Im Ausdrucke von l ist dort entweder nur das lineare oder nur das quadratische Glied hingeschrieben, wir schreiben dagegen, um den Vergleich mit den quantentheoretischen Formeln zu erleichtern, beide dazu.

[2]) l. c. I, S. 397.

[3]) Ny Tsi Ze, Journ. de phys. **9**, 30, 1928.

[4]) Siehe die Literatur bei Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik. S. 498—510.

Den von den Voigtschen Gliedern verursachten Kerreffekt kann man auch noch auf folgende Weise anschaulich beschreiben: Das konstante Feld (äußeres Feld oder inneres Kristallfeld) polarisiert die Atome, dadurch ändert sich die Polarisierbarkeit für einen Lichtstrahl der parallel oder senkrecht zum Felde polarisiert ist. Quantentheoretisch besteht diese Beeinflussung darin, daß man in der Formel für die optische Polarisierbarkeit die schon vom konstanten Felde aufgespaltenen und verschobenen Eigenfrequenzen und Übergangsmomente einsetzt. Wenn man diese Polarisierbarkeiten nach E bis zum quadratischen Gliede entwickelt, entstehen die Voigtschen Glieder.

Bei Molekelgittern sind die Verhältnisse ganz anders. Bei ihnen sind ganze Molekeln in den einzelnen Gitterpunkten und die innere Kohäsion verursachen nur van der Waalssche und ähnliche Kräfte. Wenn diese Gittermolekeln eine gewisse freie Drehbarkeit auch im Kristallgitter behalten, dann kann es bei solchen Kristallen einen wirklichen Orientierungseffekt, wie bei Gasmolekeln, geben.

Das einzige bekannte Beispiel für einen Orientierungseffekt in einem festen Körper ist das des Seignettesalzes $C_4H_4KNaO_6 + 4\,H_2O$, das azentrisch ist, aber entgegen den übrigen untersuchten azentrischen Kristallen auch einen mit der Feldrichtung nicht umkehrbaren linearen Effekt aufweist. P. Kobeko und J. Kurtschatov[1]) nehmen an, daß das Seignettesalz ein elektrisches Analogen der ferromagnetischen Körper sei. Die elektrischen Dipole sollen sich also alle in einem Elementarbereich parallel orientieren. Diese Dipole sind aber die in dem normalen Kristallgitter aufgenommenen Molekeln des Kristallwassers. In einem elektrisch nicht erregten Kristall sind die elementaren Bereiche regellos orientiert, so daß als Endergebnis ein Moment gleich Null resultiert. H. Müller[2]) erklärt es in der Weise, daß der Effekt linear ist, daß sich das äußere Feld zum inneren addiert und beide einen quadratischen Effekt hervorrufen, da aber das äußere Feld viel kleiner als das innere ist, so ist für die Doppelbrechung das Glied ausschlaggebend, welches das zweifache Produkt von innerer und äußerer Feldstärke enthält. Bei Umkehrung der Richtung des äußeren Feldes drehen sich auch die elektrischen Dipole des Kristalls in die entgegengesetzte Richtung, so daß als Endergebnis ein mit der Feldrichtung nicht umkehrbarer linearer Effekt entsteht.

---

[1]) P. Kobeko u. J. Kurtschatov, ZS. f. Phys. **66**, 192, 1930. Vgl. auch J. Valasek, Phys. Rev. **17**, 475, 1921.

[2]) H. Müller, Phys. Rev. **38**, 1922, 1931; **40**, 1051, 1932. Vgl. auch M. Kluge u. H. Schönfeld, Naturwissensch. **21**, 194, 1933.

Durch Abschätzung der Größenordnung des mit $E\Delta E$ multiplizierten Gliedes der Formel (13), also

$$n_z - n_x \sim 8\pi N \frac{P^4}{h^3 \nu^3} E \Delta E, \tag{15}$$

erhält man die Größenordnung des inneren Feldes der azentrischen Kristalle, die ein Koordinationsgitter besitzen, wenn man diese Formel mit den Messungsergebnissen über elektrooptische Konstanten vergleicht. Beim Quarz ergibt sich z. B., wenn man für P 10^{-18} elst. Einh. einsetzt, daß die innere Feldintensität von der Größenordnung 10^5 elst. Einh. ist, was sehr gut mit den theoretischen Erwartungen übereinstimmt.

Anhang.

Die in l. c. I für mehratomige Molekeln mitgeteilte Herleitung für die Transformation auf molekelfeste Achsen der Glieder, die der klassischen Orientierungstheorie entsprechen, kann man mit Hilfe der in l. c. II, S. 663—669, für zweiatomige Molekeln entwickelten Methoden folgendermaßen exakter gestalten:

Die von der Entwicklung des Boltzmannfaktors herrührenden Glieder, die der Orientierungstheorie entsprechen, sind die folgenden[1]):

$$[n_z - n_x]_1 = \frac{4\pi N E^2}{h S_0 \bar{n}} \sum_s e^{-\frac{W_{0s}}{kT}} \left\{ \frac{W_{1s}^2}{2k^2T^2} - \frac{W_{2s}}{kT} \right\} \left[\sum_{s'}^{\pi} \frac{\nu_0(s's) \,|\, P_{0x}(ss') \,|^2}{\nu_0^2(s's) - \nu^2} - \sum_{s'}^{o} \frac{\nu_0(s's) \,|\, P_{0x}(ss') \,|^2}{\nu_0^2(s's) - \nu^2} \right]. \tag{1}$$

Die Bezeichnungen sind alle dieselben, wie in l. c. I. Statt der Quantenzahl s schreiben wir jetzt explizit die Quantenzahlen njm ein und außerdem noch eine Rotationsquantenzahl l, da zur Rotation der mehratomigen Molekel zwei Quantenzahlen zugeordnet sind. Bei symmetrischen mehratomigen Molekeln ist j die zum totalen Impulsmoment und l die zum Impulsmoment um die Symmetrieachse der Molekel gehörende Quantenzahl[2]). Das erste Glied von (1), das mit W_{1s}^2 multipliziert ist, verschwindet nur dann nicht, wenn die Eigenwerte der Molekel eine lineare elektrische Aufspaltung besitzen. Wenn wir die Molekel als starren Kreisel betrachten, dann hat die symmetrische mehratomige Molekel nach den Untersuchungen von F. Reiche[3]) und C. Manneback[4]) eine lineare elektrische Auf-

[1]) l. c. II (2).

[2]) Eine Zusammenfassung der Theorie der mehratomigen Molekeln ist bei D. M. Dennison [Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931] zu finden.

[3]) F. Reiche, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926.

[4]) C. Manneback, Phys. ZS. **28**, 72, 1927.

spaltung, die asymmetrische aber nach den Rechnungen von W. G. Penney[1]) nur im Falle von sehr großen Feldstärken und geringer Asymmetrie. Wir werden in den folgenden Rechnungen das Molekelmodell nicht weiter spezialisieren, so daß die Herleitung sowohl auf symmetrische wie auf asymmetrische mehratomige Molekeln anwendbar ist. Die hier eingeführte Quantenzahl l soll also im Falle der symmetrischen Molekel die Quantenzahl bedeuten, die Dennison mit K bezeichnet, bei der asymmetrischen Molekel die von H. A. Kramers und G. P. Ittmann[2]) eingeführte Quantenzahl n, nach der einfach die zum selben j gehörenden Zustände nach der Größe ihrer Eigenwerte geordnet sind. Für j gilt immer die Auswahlregel $\Delta j = 0 \pm 1$, für l bei symmetrischen Molekeln $l = 0 \pm 1$, bei asymmetrischen Molekeln haben für n die Auswahlregeln Kramers und Ittmann[3]) angegeben. Die magnetische Quantenzahl m kann sich mit 0 und ± 1 ändern, bei z-Komponenten ist selbstverständlich immer $m = m'$.

Wenn wir in W_{2s} wieder die langsamen von den schnellen Frequenzen trennen, lautet das zweite Glied von (1) folgendermaßen:

$$-\frac{2\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \sum_{jlm} e^{-\frac{W_0(njl)}{kT}} \cdot \frac{W_2(jlm)}{kT} \{\beta_z(njlm) - \beta_x(njlm)\}$$

$$= \frac{\pi N E^2}{h S_0 \bar{n}} \sum_{jlm} e^{-\frac{W_0(njl)}{kT}} \frac{1}{kT} \left\{ \sum_{\substack{n' \neq n \\ j'l'}} \frac{2 \cdot |P_{0z}(njlm; n'j'l'm)|^2}{\nu_0(n'j'l'; njl)} \right.$$

$$\left. + \sum_{j'l'} \frac{2 |P_{0z}(njlm; nj'l'm)|^2}{\nu_0(j'l'; jl)} \right\} [\beta_z(njlm) - \beta_x(njlm)]. \quad (2)$$

Wo die mit β bezeichneten optischen Polarisierbarkeiten nach der Definition in l. c. II (4) ergänzt mit der Quantenzahl l eingeführt sind. Auf den Fall $n = n'$, $j = j'$, $l = l'$ bezieht sich die Summation nicht. Das zweite Glied ist auch hier nur scheinbar mit der ersten Potenz von $1/kT$ proportional. Wenn wir noch berücksichtigen, daß $P_{0z}(njlm; nj'l'm')$ konjugiert komplex zu $P_{0z}(nj'l'm'; njlm)$ und $\nu(jl; j'l') = -\nu(j'l'; jl)$ ist, so können wir immer zwei Glieder der zweiten Zeile paarweise so zusammenfassen:

$$e^{-\frac{W_0(njl)}{kT}} \frac{1}{kT} \frac{2|P_{0z}(njlm; nj'l'm')|^2}{\nu_0(j'l'; jl)} \{\beta_z(njlm) - \beta_x(njlm)\}$$

$$+ e^{-\frac{W_0(nj'l')}{kT}} \frac{1}{kT} \frac{2|P_{0z}(nj'l'm'; njlm)|^2}{\nu_0(jl; j'l')} \{\beta_z(nj'l'm)$$

$$- \beta_x(nj'l'm)\} \left(1 - \frac{h\nu(j'l'; jl)}{kT} \cdots\right). \quad (3)$$

[1]) W. G. Penney, Phil. Mag. (7) **70**, 602, 1931.
[2]) H. A. Kramers u. G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **53**, 553, 1929.
[3]) H. A. Kramers u. G. P. Ittmann, ebenda **60**, 663, 1930.

Da aber bei genügend großen Rotationsquantenzahlen $\beta(njlm)$ gleich $\beta(nj'l'm)$ gesetzt werden kann, so wird (3) mit großer Annäherung:

$$e^{-\frac{W_0(njl)}{kT}} \frac{h}{k^2T^2} |P_{0z}(njlm; nj'l'm')|^2 \{\beta_z(njlm) - \beta_x(njlm)\}$$
$$+ e^{-\frac{W_0(nj'l')}{kT}} \frac{h}{k^2T^2} |P_{0z}(njlm; nj'l'm')|^2 \{\beta_z(nj'l'm) - \beta_x(nj'l'm)\}. \quad (4)$$

Für das ganze zweite Glied in (2) erhalten wir also:

$$\frac{\pi NE^2}{S_0\bar{n}} \sum_{jlm} e^{-\frac{W_0(njl)}{kT}} \frac{1}{k^2T^2} \sum_{j'l'}{}' |P_{0z}(njlm; nj'l'm)|^2 \{\beta_z(njlm) - \beta_x(njlm)\}, \quad (5)$$

der Strich bedeutet, daß der Fall $j = j', l = l'$ nicht vorkommt. Die magnetische Quantenzahl kann man unter dem zweiten Summenzeichen weglassen, weil es sich um eine z-Komponente handelt.

Das erste Glied in (1), das von der linearen elektrischen Aufspaltung herrührt, können wir folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\pi NE^2}{S_0\bar{n}} \sum_{jlm} e^{-\frac{W_0(njl)}{kT}} \frac{1}{k^2T^2} |P_{0z}(njlm; njlm)|^2 \{\beta_z(njlm) - \beta_x(njlm)\}, \quad (6)$$

da $W_{1s} = -P_{0z}(ss)$ ist, und wenn wir (5) und (6) zusammenziehen:

$$\frac{\pi NE^2}{S_0\bar{n}} \sum_{jlm} e^{-\frac{W_0(njl)}{kT}} \frac{1}{k^2T^2} \sum_{j'l'} |P_{0z}(njlm; nj'l'm)|^2 \{\beta_z(njlm) - \beta_x(njlm)\}. \quad (7)$$

Für (1) erhalten wir also nach diesen Umformungen:

$$[n_z - n_x]_1 = \frac{\pi NE^2}{S\bar{n}} \sum_{jl} e^{-\frac{W_0(njl)}{kT}} \left[\frac{1}{k^2T^2} \sum_{j'l'} |P_{0z}(njlm; nj'l'm)|^2 + \frac{1}{kT} \sum_{\substack{n' \\ j'l'} \neq n} \frac{2|P_{0z}(njlm; n'j'l'm)|^2}{h\,\nu_0(n'j'l'; njl)}\right]$$
$$\cdot \left\{ \sum_{n'j'l'}^{\pi} \frac{2\,\nu_0(n'j'l'; njl)|P_{0z}(njlm; n'j'l'm)|^2}{h\left(\nu_0^2(n'j'l'; njl) - \nu^2\right)} - \sum_{n'j'l'm'}^{\sigma} \frac{2\,\nu_0(n'j'l'; njl)|P_{0z}(njlm; n'j'l'm')|^2}{h\left(\nu_0^2(n'j'l'; njl) - \nu^2\right)} \right\}, \quad (8)$$

wo wir β_z und β_x wieder explizit ausgeschrieben haben.

Analog zu l. c. II (16) lautet jetzt die Definition von P:

$$P_{0z}(njlm; n'j'l'm') = \int\int \psi(njlm)\, \Sigma ez\, \psi(n'j'l'm')^* \,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\omega \quad (9)$$

und ähnlich von P_{0x}.

Σez müssen wir jetzt mit den molekelfesten Koordinaten $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ ausdrücken:

$$\Sigma ez = \varphi_{13}\Sigma e\bar{x} + \varphi_{23}\Sigma e\bar{y} + \varphi_{33}\Sigma e\bar{z} + \varphi_{13}\mu_1 + \varphi_{23}\mu_2 + \varphi_{33}\mu_3, \quad (10)$$

wo μ_1, μ_2 und μ_3 die Komponenten des konstanten Dipolmomentes im molekelfesten System sind. Wenn wir noch berücksichtigen, daß man die Eigenfunktionen der Molekel angenähert in ein Produkt der Eigenfunktionen der Elektronenniveaus, der Oszillation und der Rotation aufspalten kann, also $\psi(njlm) = F_n \Theta_m^{jl}$, wo Θ_m^{jl} die Eigenfunktion der Rotation ist und die Bezeichnungen

$$\int \Theta_m^{jl} \varphi_{lk} \Theta_{m'}^{j'l'} \, \mathrm{d}\omega = \varphi_{lk}(jlm; j'l'm')$$

und

$$\int F_n \Sigma e \bar{q} F_{n'}^* \, \mathrm{d}\tau = p_{\bar{q}}(nn')$$

einführen, erhalten wir analog zu l. c. II (18):

$$\begin{aligned}\int\int \psi(njlm) \Sigma e z \psi(n'j'l'm')^* \, \mathrm{d}\tau \, \mathrm{d}\omega \\ = \varphi_{13}(jlm; j'l'm') p_{\bar{x}}(nn') + \varphi_{23}(jlm; j'l'm') p_{\bar{y}}(nn') \\ + \varphi_{33}(jlm; j'l'm') p_{\bar{z}}(nn') + \varphi_{13}(jlm; j'l'm') \mu_1 \int F_n F_{n'} \, \mathrm{d}\tau \\ + \varphi_{23}(jlm; j'l'm') \mu_2 \int F_n F_{n'} \, \mathrm{d}\tau + \varphi_{33}(jlm; j'l'm') \mu_3 \int F_n F_{n'} \, \mathrm{d}\tau. \quad (11)\end{aligned}$$

Die mit den Komponenten des Dipolmomentes multiplizierten Glieder sind nur dann von Null verschieden, wenn $n = n'$ ist. In den optischen Polarisierbarkeiten sind aber diese Glieder, wie in l. c. I und II näher begründet ist, von einer vernachlässigbar kleinen Größenordnung. In der statischen Polarisierbarkeit in (7) haben wir diese Glieder schon zum Dipolglied hinübergezogen. Nur im ersten Gliede von (1) kommen diese, und zwar nur diese Glieder vor, da dort immer $n = n'$ ist.

Nach diesen Vorbereitungen können wir jetzt die Polarisierbarkeiten auf molekelfeste Achsen transformieren. Wir führen noch die Bezeichnung

$$\frac{2}{h} \sum_{n'} \frac{\nu_0(nn') |p_{\bar{x}}(nn')^2|}{\nu_0^2(n'n) - \nu^2} = \beta_1,$$

für die $\bar{x}\bar{x}$-Komponente der optischen Polarisierbarkeit im molekelfesten System ein, und definieren analog β_2 und β_3. Nach bekannten mathematischen Sätzen ist die Hauptachsentransformation des symmetrischen Tensors der optischen Polarisierbarkeit immer möglich. Also erhalten wir nach Analogie von l. c. II (19):

$$\begin{aligned}\frac{1}{h} \sum_{n'j'l'}^{\pi} \frac{2 \nu_0(n'j'l'; njl) |P_{0z}(njlm; n'j'l'm)|^2}{\nu_0^2(n'j'l'; njl) - \nu^2} = \beta_1 \sum_{j'l'} |\varphi_{13}(jlm; j'l'm)|^2 \\ + \beta_2 \sum_{j'l'} |\varphi_{23}(jlm; j'l'm)|^2 + \beta_3 \sum_{j'l'} |\varphi_{33}(jlm; j'l'm)|^2; \quad (12)\end{aligned}$$

in den Frequenzen sind dabei überall die Rotationsfrequenzen neben den Oszillations- und Elektronensprungsfrequenzen vernachlässigt. Ganz analog kann man die x-Komponente der optischen Polarisierbarkeit trans-

formieren. Die statische Polarisierbarkeit läßt sich auch ganz ähnlich behandeln, die entsprechenden im molekelfesten System ausgedrückten Größen bezeichnen wir mit α_1, α_2 und α_3.

Im ersten Glied von (7) müssen wir noch $\sum_{jlm} |P_{0z}(njlm; nj'l'm')|^2$ auf molekelfeste Achsen transformieren. In diesem Falle kommen nur die mit den Komponenten des Dipolmomentes multiplizierten Glieder vor. Es sei aber gleich hier bemerkt, daß mit der Hauptachsentransformation der optischen Polarisierbarkeit mit großer Annäherung auch schon die statische Polarisierbarkeit auf Hauptachsen transformiert ist, und bei der Berechnung des obigen Gliedes auch die in den Komponenten des Dipolmomentes gemischten Glieder verschwinden. Sollte das aber doch nicht mit genügender Annäherung der Fall sein, so läßt es sich zeigen[1]), daß schon die Hauptachsentransformation der optischen Polarisierbarkeit dazu genügt, daß die nichtdiagonalen Glieder der übrigen Größen im Endresultat unserer Rechnungen nicht vorkommen. Darum schreiben wir gleich

$$\sum_{jl} |P_{0z}(njlm; nj'l'm)|^2$$

in der Form:

$$\sum_{jl} |P_{0z}(njlm; nj'l'm)|^2 = \mu_1^2 \sum_{j'l'} |\varphi_{13}(jlm; j'l'm)|^2 + \mu_2^2 \sum_{j'l'} |\varphi_{23}(jlm; j'l'm)|^2 + \mu_3^2 \sum_{j'l'} |\varphi_{33}(jlm; j'l'm)|^2. \quad (13)$$

Mit Hilfe dieser Umformungen lautet (8) folgendermaßen:

$$\begin{aligned}[n_z - n_x]_1 = \frac{\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \sum_{jlm} e^{-\frac{W_0(njl)}{kT}} \Bigg\{ & \frac{1}{k^2 T^2} \Big[\mu_1^2 \sum_{j'l'} |\varphi_{13}(jlm; j'l'm)|^2 \\ & + \mu_2^2 \sum_{j'l'} |\varphi_{23}(jlm; j'l'm)|^2 + \mu_3^2 \sum_{j'l'} |\varphi_{33}(jlm; j'l'm)|^2 \Big] \\ & + \frac{1}{kT} \Big[\alpha_1 \sum_{j'l'} |\varphi_{13}(jlm; j'l'm)|^2 + \alpha_2 \sum_{j'l'} |\varphi_{23}(jlm; j'l'm)|^2 \\ & + \alpha_3 \sum_{j'l'} |\varphi_{33}(jlm; j'l'm)|^2 \Big] \Bigg\} \cdot \Big\{ \beta_1 \sum_{j'l'} |\varphi_{13}(jlm; j'l'm)|^2 \\ & + \beta_2 \sum_{j'l'} |\varphi_{23}(jlm; j'l'm)|^2 + \beta_3 \sum_{j'l'} |\varphi_{33}(jlm; j'l'm)|^2 \\ & - \beta_1 \sum_{j'l'm'} |\varphi_{11}(jlm; j'l'm')|^2 - \beta_2 \sum_{j'l'm'} |\varphi_{21}(jlm; j'l'm')|^2 \\ & - \beta_3 \sum_{j'l'm'} |\varphi_{31}(jlm; j'l'm')|^2 \Big\} \cdot \end{aligned} \quad (14)$$

[1]) E. Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. VI, 1. Aufl., Artikel von P. Debye, S. 767. Der dort mitgeteilte klassische Beweisgang läßt sich ohne Schwierigkeit in die Quantenmechanik übertragen.

(14) ist der Formel (20) in l. c. II ganz analog. Die hier vorkommenden Summen von Richtungskosinusprodukten lassen sich gerade so wie dort klassisch berechnen. Der Unterschied ist nur, daß wir hier die Matrizen nach zwei Rotationsquantenzahlen zu ordnen haben. Da aber überall auch nach der zweiten Rotationsquantenzahl summiert wird, bleiben unsere Resultate unverändert. Nur das statistische Gewicht wird bei symmetrischen Molekeln in einem j, l-Zustande nicht $2j+1$, sondern $2(2j+1)$ sein, wenn $l \neq 0$; da $\pm l$ zu demselben Energiewert gehört, wenn $l = 0$ ist, so ist das statistische Gewicht $2j+1$, wie bei den zweiatomigen und asymmetrischen mehratomigen Molekeln. Diese Faktoren ändern aber an unserem Resultat gar nichts, weil sie immer gleichzeitig im Zähler und Nenner auftreten. Also können wir (14) so schreiben:

$$[n_z - n_x]_1 = \frac{\pi N E^2}{\bar{n}} \left\{ \frac{1}{15} \frac{1}{k^2 T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\beta_1 - \beta_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(\beta_2 - \beta_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(\beta_3 - \beta_1)] + \frac{1}{15} \frac{1}{kT} [(\alpha_1 - \alpha_2)(\beta_1 - \beta_2) + (\alpha_2 - \alpha_3)(\beta_2 - \beta_3) + (\alpha_3 - \alpha_1)(\beta_3 - \beta_1)] \right\}, \quad (15)$$

und das ist die Summe der Formeln (63) und (66) in l. c. I, womit unser Beweisgang vollendet ist.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, Sept. 1933.

Die sogenannte zweite positive Gruppe des Stickstoffspektrums.

Von **D. Coster, F. Brons** und **A. v. d. Ziel** in Groningen.

(Eingegangen am 8. September 1933.)

Vorliegende Note enthält eine Berichtigung einer früheren gleichnamigen Arbeit.

In der unter obenstehendem Titel[1]) erschienenen Arbeit wurde in § 4 als Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls der früher allgemein übliche Wert von 9,0 Volt und als Energiedifferenz zwischen Singulettgrundzustand und dem niedrigsten Triplettzustand 7,8 Volt benutzt. In der genannten Arbeit wurde leider keine Rücksicht genommen auf die neueren Resultate amerikanischer Forscher[2]), da diese uns entgangen waren. Diese scheinen darauf hinzuweisen, daß die Dissoziationsenergie des Stickstoffs merklich niedriger als 9 Volt ist. Von Kaplan[3]) wird jüngst als meist wahrscheinlicher Wert 8,2 Volt angegeben. Dies würde also bedeuten, daß der Unterschied zwischen dem Singulettgrundzustand und dem niedrigsten Triplettzustand auch um etwa 0,8 Volt geringer ist als oben angenommen.

Das von uns angegebene Niveauschema beruht auf einer genauen experimentellen Festlegung der Prädissoziationsstelle des Niveaus $C\,^3\Pi$, wo die bezüglichen Bandenlinien, wie schon von Herzberg bemerkt, bei einer bestimmten Rotationsstelle abbrechen. Wenn wir nun, wie uns noch immer am wahrscheinlichsten vorkommt, den in diesem Niveau Prädissoziation verursachenden Dissoziationszustand als $^2D+^2D$ annehmen, so würden die Dissoziationsprodukte und Dissoziationsenergien der Triplettzustände der Tabelle 7, S. 328 unserer Arbeit ungeändert bleiben. Für den Singuletterm $a\,^1\Pi$ hingegen würden wir eine um etwa 0,8 Volt niedrigere Dissoziationsenergie bekommen. Eine andere Möglichkeit scheint uns aber, für den Fall, daß die Dissoziationsenergie des normalen Stickstoffmoleküls in der Nähe von 8,2 Volt liegt, eine größere Wahrscheinlichkeit zu haben: Die Dissoziationsprodukte sind für den $a\,^1\Pi$-Term nicht $^2D+^2D$, sondern $^2D+^2P$. Mit diesen letzten würden wir eine Dissoziationsenergie dieses Terms von

[1]) ZS. f. Phys. **84**, 304, 1933.

[2]) J. T. Tate u. W. W. Lozier, Phys. Rev. **39**, 254 1932; J. Kaplan, ebenda **42**, 97, 1932; siehe auch L. A. Turner u. E. W. Samson, ebenda **34**, 747, 1929.

[3]) J. Kaplan, l. c.

etwa 5,6 Volt erhalten, was sehr gut mit dem von Birge und Hopfield[1]) aus den Schwingungsniveaus ermittelten Wert von 5,7 Volt übereinstimmt.

Das von uns gegebene Energieniveauschema findet sich mit einigen geringen Abweichungen schon bei Kaplan[2]). Kaplan hat auch Prädissoziationsstellen[3]) im Anfangszustand der Banden der ersten positiven Gruppe festgestellt. Diese schreibt er den Dissoziationszuständen $^4S + {}^2D$ bzw. $^4S + {}^2P$ zu. In der Tat empfängt das auch von uns vertretene Niveauschema, wie wir glauben, dadurch eine sehr starke Stütze.

Die wichtigste der oben genannten Abweichungen ist wohl, daß Kaplan als Dissoziationszustand des $B\,{}^3\Pi$-Niveaus $^2D + {}^2D$ annimmt, während wir glauben, daß dieser Zustand hierfür entschieden zu niedrig ist, während $^2D + {}^2P$ hingegen in der zu erwartenden Höhe liegt.

In § 6 derselben Arbeit besprachen wir die unzutreffende Berechnung des Isotopieeffektes von Herzberg[4]). Es war uns leider entgangen, daß diese Berechnung schon früher von Birge[5]) korrigiert worden ist.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

---

[1]) R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **68**, 257, 1928.
[2]) J. Kaplan, l. c.
[3]) J. Kaplan, Phys. Rev. **37**, 1406, 1931.
[4]) G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **9**, 43, 1930.
[5]) R. T. Birge, Phys. Rev. **37**, 841, 1931.

Untersuchungen an amorphen Metallschichten.

Von **H. Zahn** und **J. Kramer** in Kiel.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1933.)

Es wird gezeigt, daß elektrolytisch niedergeschlagenes Antimon und Platin durch Erhitzen über eine bestimmte Temperatur, die Umwandlungstemperatur, in kristallines Metall übergeführt wird. Diese Umwandlungstemperatur ist eine charakteristische Größe des Metalls unabhängig von der Art der Herstellung der amorphen Modifikation, da sie als dieselbe gefunden wurde, welche die Verfasser in einer früheren Veröffentlichung für Schichten angegeben haben, die durch Kathodenzerstäubung und Verdampfung hergestellt waren. Ferner wird nachgewiesen, daß sehr dünne Metallschichten immer mehr oder weniger amorph sein müssen; dies folgt daraus, daß in ihnen die Zahl der freien Elektronen abnimmt, was durch Kapazitätsmessungen gezeigt wird.

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) hatten wir über nichtleitende Metallschichten berichtet, die sich von bestimmten Metallen durch Kathodenzerstäubung oder Verdampfung herstellen lassen. Diese Schichten zeigen selbst bei erheblicher Dicke ein sehr viel geringeres Leitvermögen als es an kompakten Stücken gemessen wird; unter günstigen Versuchsbedingungen war es bis zu 10^6mal kleiner als das normale. Die Vermutung lag nahe, daß es sich um eine amorphe Modifikation handle, da durch Erwärmung eine Überführung in den leitenden Zustand erreicht werden konnte. Bei Antimon, welches sich für diese Untersuchungen besonders gut eignet, konnte die Existenz der amorphen Modifikation auch durch Debye-Scherrer-Aufnahmen nachgewiesen werden. Über diese und andere Ergebnisse wird in einer Publikation des einen von uns (Kramer) demnächst ausführlicher berichtet werden.

Inzwischen haben wir diese Versuche weitergeführt, und eine Reihe neuer Resultate erhalten, welche die Wahrscheinlichkeit der genannten Vermutung, daß es sich um amorphe Modifikationen handelt, weiter dartun. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen; da aber der eine[2]) von uns für die nächste Zeit an der Weiterführung verhindert sein wird, so möge schon jetzt über zwei Teilergebnisse berichtet werden, die zwar in quantitativer Hinsicht noch nicht abgeschlossen sind, qualitativ aber für die Kenntnis des metallischen Zustandes so viel Bedeutung haben dürften, daß eine Veröffentlichung unter den gegebenen Verhältnissen gerechtfertigt erscheint.

[1]) Naturwissensch. **20**, 792, 1932.

[2]) Durch eine Berufung an die Hochschule Ankara.

1. Untersuchungen an amorphem Antimon und Platin. Es war gezeigt worden, daß durch Kathodenzerstäubung hergestellte Schichten gewisser Metalle bei Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen im allgemeinen weitgehend amorph sind. Erhitzt man solche Schichten, so nimmt ihr Widerstand prozentual stark ab, doch steigt er wieder beim Abkühlen, solange eine gewisse Temperatur, die wir als Umwandlungstemperatur T_u bezeichnet haben, nicht überschritten wird. Beim Überschreiten der Umwandlungstemperatur erfolgt ein sprunghaftes Anwachsen des Leitvermögens, das um mehrere Zehnerpotenzen steigen kann. Nach längerem Erhitzen über T_u ist das Metall umgewandelt, d. h. es erhält normales Leitvermögen und einen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes; auch sonstige Eigenschaften, wie z. B. das Verhalten im Magnetfelde zeigen normales Verhalten.

Durch eine Diskussionsbemerkung von Herrn Geheimrat Tammann zu einem Vortrage, den der eine von uns (Zahn) in Göttingen über diese Modifikation hielt, erfuhren wir, was uns vorher unbekannt war, daß schon früher auf elektrolytischem Wege amorphes Antimon hergestellt worden war; über das Leitvermögen lagen allerdings noch keine Untersuchungen vor. Diese den Chemikern als „explosives" Antimon bekannte Modifikation ist 1855 von Gore entdeckt worden. Man kann sie gewinnen, indem man aus einer Lösung eines Antimonsalzes das Antimon unter Anwendung großer Stromdichten niederschlägt. Durch Debye-Scherrer-Aufnahmen konnte Böhm zeigen, daß es sich dabei um amorphes Antimon handelt[1]). Weiterhin ist seit langem bekannt, daß das Platinmohr eine amorphe Modifikation des metallischen Platins ist; in neuerer Zeit ist dies ebenfalls durch Debye-Scherrer-Aufnahmen gezeigt worden.

Um zu entscheiden, ob diese elektrolytisch gewonnenen amorphen Metalle mit den von uns durch Kathodenzerstäubung hergestellten identisch sind, versuchten wir, den Leitfähigkeitssprung auch bei diesen durch Erhitzen über die Umwandlungstemperatur zu erhalten. Der Versuch wurde folgendermaßen angestellt. Das Metall wurde, damit eine etwaige Leitfähigkeitsänderung möglichst deutlich in die Erscheinung treten konnte, auf einen Wollastondraht von 7 μ Dicke niedergeschlagen. Nun wurde der mit dem amorphen Metall so hergerichtete Faden in einer Wasserstoffatmosphäre von einigen Millimetern Druck sehr langsam erwärmt. Der Verlauf der Widerstandsänderung mit der Temperatur ist für Platin durch die Kurve der Fig. 1 veranschaulicht, in der die Ordinaten den Widerstand, die Abszissen die Temperatur in Celsiusgraden geben. Man sieht, daß mit wachsender

[1]) Vgl. H. Remy, Lehrb. d. anorg. Chem. **1**, 516.

Temperatur zunächst die dem Wollastonfaden zukommende Widerstandsvergrößerung deutlich auftritt; bei etwa 222° setzt jedoch eine sehr deutliche Widerstandsabnahme ein, die beim Wiederabkühlen bestehen bleibt. Derselbe Effekt wurde auch bei Antimonschichten erhalten, die mit großer Stromdichte aus einer $SbCl_3$-Lösung auf den Faden niedergeschlagen waren. Hier lag die Umwandlungstemperatur tiefer, nämlich bei etwa 160°. Die Erscheinung erklärt sich ungezwungen, wenn man annimmt, daß jetzt das Metall umgewandelt ist und einen sicher meßbaren Beitrag zur Stromleitung liefert. Nach dem Wiederabkühlen bleibt die Widerstandsabnahme bestehen. Der Verlauf der Kurve läßt auch im absteigenden Teil das Vorhandensein eines Knickes bei der Umwandlungstemperatur noch erkennen;

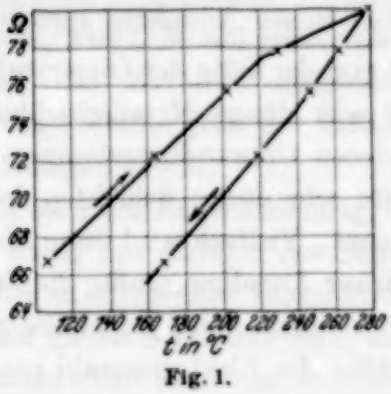

Fig. 1.

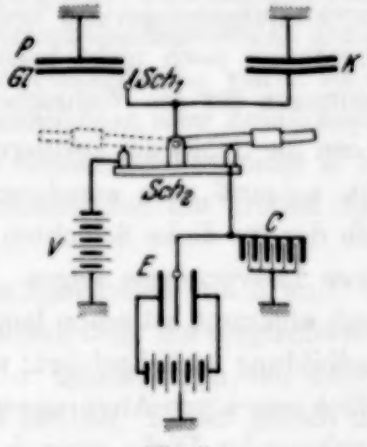

Fig. 2.

dies war zu erwarten, da das Metall noch nicht vollkommen umgewandelt war. Bei den früheren Versuchen mit durch Kathodenzerstäubung gewonnenen Schichten war die vollständige Umwandlung erst nach mehrstündigem Erhitzen über die Umwandlungstemperatur erreicht worden.

Bedeutsam ist vor allem, daß die Umwandlungstemperatur bei den elektrolytisch hergestellten amorphen Schichten innerhalb der Versuchfehler dieselbe war, wie sie früher an den durch Kathodenzerstäubung erhaltenen gefunden war. Sie lag nach den bisherigen Messungen zwar immer um einige Grade tiefer; doch erklärt sich dies ungezwungen aus der wohl zutreffenden Annahme, daß die Temperatur des Wollastonfadens infolge der Stromwärme etwas höher lag als die thermoelektrisch gemessene Umgebungstemperatur.

Es ergibt sich also hieraus eine starke Stütze für die schon früher von uns ausgesprochene Vermutung, daß die Umwandlungstemperatur eine für das Metall charakteristische Größe ist, da sie unabhängig von der Her-

stellungsart der amorphen Schicht — Elektrolyse, Kathodenzerstäubung, Verdampfung (diese bei Antimon ausgeführt) — gefunden wurde.

2. *Die Kapazität extrem dünner Metallschichten.* Im vorhergehenden Teil handelte es sich um Metallschichten von beträchtlicher Dicke, welche Tausende von Atomdurchmessern und mehr betrug. Nur für große Dicken hat der Begriff einer für das betreffende Metall charakteristischen Umwandlungstemperatur einen Sinn, indem oberhalb derselben ein definiertes Gitter zustande kommen kann. Geht man zu sehr dünnen Schichten über, so kann sich wegen Nachlassens der Wechselwirkungen zwischen den Atomen wohl kaum ein Gitter bilden, auch nicht oberhalb der Umwandlungstemperatur. Ob mit abnehmender Dicke ein kontinuierliches Heraufgehen der Umwandlungstemperatur verbunden ist, kann auf Grund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht behauptet werden, wenngleich schon gewisse Erscheinungen für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme sprechen.

Wenn die Größe des Leitvermögens von der Güte der Gitterausbildung abhängt, so muß man annehmen, daß sehr dünne Metallschichten auch oberhalb der für dicke Schichten gefundenen Umwandlungstemperatur ein zu kleines Leitvermögen zeigen. Daß für sehr dünne Schichten das Leitvermögen abnimmt, ist schon lange bekannt. Vielfach wird diese Abnahme auf Inselbildung zurückgeführt; unter dieser Annahme müßte die Zahl der freien Elektronen pro Atom unverändert bleiben. Wird jedoch die Schicht mit abnehmender Dicke amorph, so müßte die Elektronenzahl pro Atom abnehmen.

Zur Entscheidung der Frage erschien folgende Versuchsanordnung geeignet. Mißt man die Kapazität einer sehr dünnen Schicht als Funktion der angelegten Spannung, so muß, wie eine elementare Rechnung zeigt, diese im Bereich der praktisch anwendbaren Spannungen konstant gefunden werden, wenn in einer wenigstens monoatomaren Schicht die Elektronenzahl von der gleichen Größenordnung wie die Zahl der Atome bleibt. Nimmt jedoch mit abnehmender Dicke die Zahl der freien Elektronen pro Atom ab, so ist zu erwarten, daß die Kapazität nur bei kleinen Spannungen konstant gefunden wird, daß aber, wenn alle Elektronen gebunden sind, die Platte die angelegte Spannung nicht mehr annehmen kann, ihre „Kapazität" also scheinbar abnimmt.

Um den Effekt schon bei verhältnismäßig kleinen Spannungen zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Kapazität bei gegebener Oberfläche der Schicht möglichst zu vergrößern. Man kann vorteilhaft einen Plattenkondensator wählen, dessen eine geerdete Belegung durch eine Metall-

scheibe gebildet wird, die spannungstragende hingegen durch eine sehr dünne Metallschicht.

In Fig. 2 ist die Meßannordnung schematisch gegeben. *Gl* ist eine durch Bernstein isolierte Glasplatte, auf welcher die Schicht durch Kathodenzerstäubung niedergeschlagen wird. Ihr gegenüber steht eine geerdete Metallplatte P, welche mit der Schicht zusammen den Kondensator bildet, dessen Kapazität gemessen werden soll. Ein zweiter Kondensator K von ungefähr gleicher Größe dient als Vergleichskapazität. Beide Kondensatoren können, nachdem sie durch dieselbe Spannungsquelle V aufgeladen sind, durch einen besonderen Schlüssel Sch_2 mit einem sehr viel größeren Kondensator C verbunden werden. Ist dabei der Schlüssel Sch_1 offen, so wird nur der Vergleichskondensator K an C gelegt; wird dagegen zuerst Sch_2 geschlossen und danach Sch_1, so wird der Schichtkondensator an den durch K vergrößerten Kondensator C gelegt. Die Vergrößerung von C ist insofern belanglos, weil C 30mal größer als K einschließlich aller Zusatzkapazitäten gewählt war. Ein an C angeschlossenes Einfadenelektrometer E mißt die Spannung, welche jede der beiden Kondensatoren der großen Kapazität beim Anlegen erteilt.

Es sei α der Fadenausschlag, den das Anschalten von K an C bewirkt, β der durch das Anlegen des Schichtkondensators hervorgerufene. Dann muß bei ausreichender Elektronenzahl der Quotient β/α, der zweckmäßig ungefähr gleich 1 gewählt wird, konstant bleiben. Reicht jedoch die Elektronenzahl nicht mehr aus, so muß von einer bestimmten Spannung ab β/α abnehmen. Trägt man β/α als Funktion der angelegten Spannung auf, so ist zu erwarten, daß im Bereich kleiner Spannungen β/α durch eine zur Abszisse parallele Gerade dargestellt wird, daß aber von einer kritischen Spannung ab, der Knick- oder Sättigungsspannung, β/α mit wachsender Spannung fällt. Je mehr Elektronen verfügbar sind, desto höher liegt die Knickspannung; sie muß daher auch mit wachsender Schichtdicke zunehmen.

Das Prinzip der Messung ist sehr einfach, die Ausführung gestaltete sich außerordentlich schwierig. Es ist einleuchtend, daß so dünne Metallschichten, wie sie hier gebraucht werden, nach der Herstellung nicht an die Luft gebracht werden dürfen. Es ist ferner bekannt, daß die Kathodenzerstäubung zu Beginn immer unregelmäßig verläuft, indem zuerst Oxydschichten und andere Verunreinigungen von der Kathode abgestoßen werden. Erst nach einer gewissen Zeit erhält man saubere Schichten. Es ist daher notwendig, erst dann zur Herstellung der Schicht zu schalten, wenn sich die Kathode selbst gereinigt hat. Ferner war es notwendig, die Schicht der

geerdeten Platte ohne Zwischenschaltung eines Dielektrikums gegenüberzustellen, da sich sonst unerwünschte Störungen durch dielektrische Wirkungen und Leitung einstellen.

Den gestellten Forderungen wurde auf folgende Weise entsprochen. Die Erdplatte des Schichtkondensators mußte zugleich die Rolle der Kathode bei der Herstellung der Schicht übernehmen. Dies wurde dadurch erreicht, daß der Abstand zwischen der Glasplatte und der Kathode durch eine mittels eines Schliffs zu betätigende Rollenanordnung verändert werden konnte. Schwieriger war die Selbstreinigung der Kathode unter gleichzeitiger Abschirmung der Glasplatte zu erreichen. Es geschah durch Zwischenschaltung einer Irisblende, die ebenfalls durch Drehen eines Schliffs mit einer Zahnradübertragung geöffnet und geschlossen werden konnte.

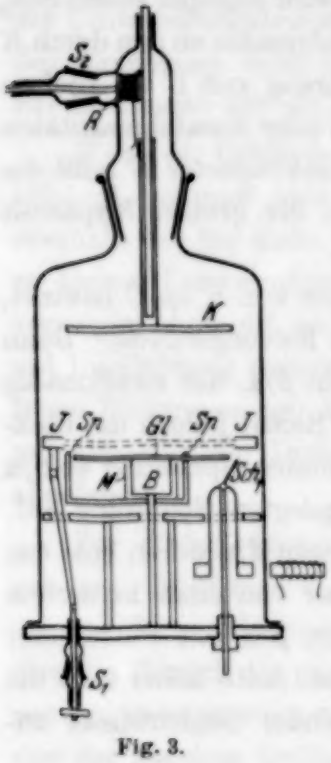

Fig. 3.

Die Anordnung ist in der Fig. 3 vereinfacht dargestellt, indem für das Verständnis belanglose Einzelheiten weggelassen sind. *Gl* ist eine Glasplatte, auf welche die Schicht niedergeschlagen wird. Sie wird durch ein Bernsteinstück *B* getragen, das gegen Bestäubung durch ein Metallrohr *M* abgeschirmt ist. *I* ist die durch einen Schliff S_1 und eine nicht eingezeichnete Zahnradübertragung zu betätigende geerdete Irisblende. Etwas unterhalb der Blende befanden sich drei ebenfalls geerdete Spitzen *Sp*, auf die nach vorgenommener Zerstäubung die Kathode *K* niedergelassen wurde, um dann die Rolle der Erdungsplatte zu übernehmen. Die Veränderung der Kathodenstellung wurde durch den Schliff S_2 und die Rolle *R* bewirkt. Die An- und Abschaltung des Schichtkondensators erfolgte durch eine Vorrichtung Sch_1, die durch Bernstein isoliert eingeführt war und durch einen außerhalb der Zerstäubungsglocke befindlichen Elektromagneten bewegt werden konnte.

Der Gang eines Versuches gestaltete sich folgendermaßen. Zuerst wurde bei hochgezogener Kathode und geschlossener Irisblende 10 bis 20 Minuten lang zerstäubt, bis Selbstreinigung eingetreten war, dann bei geöffneter Irisblende nur kurz und nötigenfalls mit verminderter Stromstärke und Spannung, um eine hinreichend dünne Schicht zu erhalten. Hierauf wurde auf Hochvakuum ausgepumpt, die Kathode herunter-

gelassen, und dann für verschiedene Spannungen zwischen 400 und 3600 Volt der Quotient β/α bestimmt. Hierauf wurde auf die Schicht eine zweite zerstäubt und in gleicher Weise der Versuch bei vergrößerter Schichtdicke wiederholt. Die Fläche der bestäubten Schicht betrug 38,4 cm², der Abstand von der geerdeten Platte etwa 0,12 cm.

Die ersten Versuche wurden mit Wismutschichten vorgenommen, da die Zahl der freien Elektronen pro Atom, wie an anderer Stelle gezeigt wird[1]), schon im kompakten Metall besonders klein sein muß. Tatsächlich wurde der erwartete Effekt gefunden; es ergab sich leidliche Konstanz von β/α für kleine Spannungen und eine deutliche Abnahme, sobald eine bestimmte Spannung, die für jede Schicht je nach der Dicke verschieden war, überschritten wurde. Mit Vergrößerung der Schichtdicke durch eine zweite Zerstäubung verschob sich die Sättigungsspannung, wie zu erwarten, nach höheren Werten. Innerhalb der Versuchsfehler war die Sättigungsspannung für negative und positive Aufladung die gleiche.

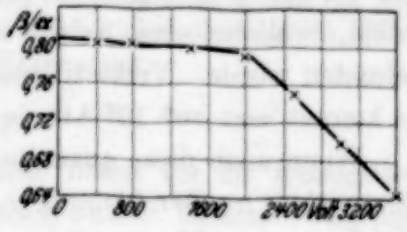

Fig. 4.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß β/α bei dünnen Schichten bei kleiner Spannung *denselben* Wert besaß, der an einer dicken Kupferschicht, die durch eine Stunde langes sehr kräftiges Zerstäuben gewonnen war, unabhängig von der Größe der Spannung gefunden wurde. Daraus folgt, daß die Kapazität auch der dünnsten untersuchten Schichten unterhalb der Sättigungsspannung gleich dem Wert zu setzen ist, der sich aus der Geometrie des Kondensators ergibt. Oberhalb dieser Spannung nimmt sie beständig ab, ein Beweis dafür, daß die Zahl der verfügbaren Elektronen für diese Aufladung unzureichend war.

Fig. 4 zeigt den typischen Verlauf der Kapazitätsabhängigkeit von der Spannung. Als Abszisse ist die Spannung, als Ordinate sind die Werte von β/α aufgetragen.

Hinsichtlich der Messung ist noch zu erwähnen, daß infolge des sehr hohen Widerstandes der Schicht die Entladung des Schichtkondensators und damit die Einstellung des Elektrometerfadens sehr langsam erfolgte; doch war der Endwert nach einer Minute praktisch vollkommen erreicht. Notwendig war daher eine sehr gute Isolation aller spannungführenden Teile.

[1]) In der demnächst erscheinenden Dissertation von J. Kramer.

Der Effekt ist nicht auf Wismut als ein sehr elektronenarmes Metall beschränkt, er konnte auch bei Kupferschichten sicher nachgewiesen werden.

In quantitativer Beziehung können diese Versuche nicht als abgeschlossen gelten, da zuverlässige Dickenmessungen bisher nicht gelungen sind. Eine rohe Schätzung wurde unter Annahme normaler Dichte durch Wägung erhalten. Es wurde auf diesem Wege gefunden, daß Wismutschichten von über $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm Dicke bei einem Plattenabstand von 0,11 cm bei Spannungen von über 3000 Volt den Effekt noch nicht erkennen ließen, während bei $8 \cdot 10^{-7}$ cm die Sättigungsspannung bei 2500 Volt gefunden wurde. Versucht man hieraus die Elektronenzahl zu berechnen, so kommt erst auf 10^6 Atome ein freies Elektron.

Wenn auch diese quantitativen Ergebnisse noch keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können, so ist doch der Effekt als solcher mit Sicherheit nachgewiesen. Man muß hieraus folgern, daß diese Schichten jedenfalls zum größten Teil als amorph anzusprechen sind.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat uns bei der Durchführung dieser und anderer Untersuchungen auf diesem Gebiete weitgehend unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank sagen.

Kiel, Institut f. Experimentalphysik d. Univ., im September 1933.

Die Feinstruktur der Reststrahlen.

Von **M. Blackman**[1]) in Göttingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1933.)

Es wird die eindimensionale und dreidimensionale Theorie der Dämpfung der Reststrahlabsorption der Alkalihalogenide behandelt. Dabei ergeben sich Nebenmaxima der Absorption, deren Lage gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmt. Weiter folgt aus der Theorie, daß ein plötzlicher Abfall der Absorption auf der kurzwelligen Seite des einen Nebenmaximums erfolgt, in Übereinstimmung mit dem Experiment.

§ 1. Einleitung.

Die klassische Gittertheorie[2]) der Kristalle liefert für die Ionengitter vom Typus NaCl, CsCl usw. nur eine optisch-aktive Grenzschwingung, die für das Absorptions- und Reflexionsmaximum im Ultrarot verantwortlich ist; es ist aber in letzter Zeit gefunden worden[3]), daß Nebenmaxima in der Absorption und Reflexion auftreten. Die einzige Möglichkeit zur Erklärung dieser Erscheinungen liegt nach Born und Blackman[4]) in der Berücksichtigung der Anharmonizität der Gitterschwingungen, durch die die Energieübertragung von der Grenzschwingung auf andere Normalschwingungen ermöglicht und die Dämpfung der Absorptionslinie verursacht wird.

Die allgemeinen Methoden zur Berechnung solcher Vorgänge sind von Pauli und Peierls[5]) entwickelt worden; auf das Problem der ultraroten Absorption sind diese Methoden zuerst von Pauli[5]), dann von Born und Blackman[4]) angewandt worden. Hier sollen die in der letztgenannten Arbeit angegebenen Resultate ausführlich begründet werden.

§ 2. Die eindimensionale Theorie.

Wir betrachten eine lineare Kette, die aus $2N$ Massenpunkten besteht. Die Massenpunkte haben abwechselnd die Ladung $+e$ und die Masse m bzw. $-e$ und M. Es sollen nur Nachbarpunkte aufeinander wirken. Wir lassen ein elektrisches Feld E auf die Kette wirken. Statt Randbedingungen stellen wir wie üblich die Forderung der Periodizität.

---

[1]) Zur Zeit Queen Victoria Scholar of the University of South Africa.

[2]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. Berlin 1923.

[3]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 600, 1930; M. Czerny u. W. B. Barnes, ebenda **72**, 447, 1931; W. B. Barnes, ebenda **75**, 732, 1932.

[4]) M. Born u. M. Blackman, ebenda **82**, 551, 1933.

[5]) W. Pauli, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 10, 1925; R. Peierls, Ann. d. Phys. (5) **3**, 1055, 1929.

Dann lautet die Gesamtenergie:

$$H = \sum\left(\frac{m}{2}\dot{u}_{2n}^2 + \frac{M}{2}\dot{u}_{2n+1}^2\right) + \frac{\alpha}{2}\sum\{(u_{2n+1}-u_{2n})^2 + (u_{2n-1}-u_{2n})^2\}$$
$$+ \frac{\beta}{6}\sum\{(u_{2n+1}-u_{2n})^3 - (u_{2n-1}-u_{2n})^3\} - eE\sum(u_{2n}-u_{2n+1}). \quad (1)$$

Die Hauptachsentransformation lautet

$$\left.\begin{aligned} u_{2n} &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum e^{\frac{\pi i k}{N}2n}\left(\xi_k\frac{\cos\alpha_k}{\sqrt{m}} + \eta_k\frac{\sin\alpha_k}{\sqrt{m}}\right), \\ u_{2n+1} &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum e^{\frac{\pi i k}{N}(2n+1)}\left(-\xi_k\frac{\sin\alpha_k}{\sqrt{M}} + \eta_k\frac{\cos\alpha_k}{\sqrt{M}}\right), \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

mit den Realitätsbedingungen

$$\xi_k^* = \xi_{-k}, \quad \eta_k^* = \eta_{-k}.$$

Dabei ist $\tan 2\varphi_n = \frac{2\sqrt{mM}}{M-m}\cos\frac{\pi k}{N}$. Wir können die transformierte Energie als eine Summe von drei Gliedern ausdrücken, dem harmonischen Teil H_0, dem elektrischen H_E und dem anharmonischen H_A, und die Gesamtenergie hat jetzt die Form

$$H = H_0 + H_A + H_E,$$

wo der erste Anteil

$$H_0 = \sum\{\tfrac{1}{2}|\dot{\xi}_k|^2 + \tfrac{1}{2}|\dot{\eta}_k|^2 + \tfrac{1}{2}\omega_k^{(1)2}|\xi_k|^2 + \tfrac{1}{2}\omega_k^{(2)2}|\eta_k|^2\} \quad (3)$$

ist. Hier bedeuten

$$\left.\begin{matrix}\omega_k^{(1)2}\\ \omega_k^{(2)2}\end{matrix}\right\} = \frac{\alpha}{Mm}(M+m \pm \sqrt{M^2+m^2+2Mm\cos 2\varphi}) \quad \varphi = \frac{\pi k}{N}. \quad (4)$$

(Fig. 1). Die Ausdrücke für die anderen Teile der Energie sind

$$\left.\begin{aligned} H_E &= \sqrt{N}\,eE\{\xi_0 A_0 + \eta_0 B_0\}, \\ H_A &= \frac{\beta}{6\sqrt{N}}\sum_{k+l+m=0}\{(\xi_k A_k + \eta_k B_k)(\xi_l A_l + \eta_l B_l)(\xi_m A_m + \eta_m B_m) \\ &\quad - (\xi_k A_k^* + \eta_k B_k^*)(\xi_l A_l^* + \eta_l B_l^*)(\xi_m A_m^* + \eta_m B_m^*)\}, \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

mit

$$A_k = \left(\frac{\cos\alpha_k}{\sqrt{m}} + \frac{\sin\alpha_k}{\sqrt{M}}e^{\frac{\pi i k}{N}}\right), \quad B_k = \left(\frac{\sin\alpha_k}{\sqrt{m}} - \frac{\cos\alpha_k}{\sqrt{M}}e^{\frac{\pi i k}{N}}\right), \quad (5\,\text{a})$$

oder

$$H_A = \frac{\beta}{6\sqrt{N}}\sum_{k+l+m=0}(D_{klm}^{(1)}\xi_k\xi_l\xi_m + D_{klm}^{(2)}\xi_k\xi_l\eta_m + D_{klm}^{(3)}\xi_k\eta_l\eta_m + D_{klm}^{(4)}\eta_k\eta_l\eta_m),$$

wo

$$\left.\begin{aligned} D^{(1)}_{klm} &= (A_k A_l A_m - A^*_k A^*_l A^*_m), \quad D^{(2)}_{klm} = 3(B_l A_m A_k - B^*_l A^*_m A^*_k), \\ D^{(3)}_{klm} &= 3(A_k B_l B_m - A^*_k B^*_l B^*_m), \quad D^{(4)}_{klm} = (B_k B_l B_m - B^*_k B^*_l B^*_m). \end{aligned}\right\} \tag{5b}$$

Wie der Ausdruck H_E zeigt, beeinflußt das elektrische Feld nur die Grenzschwingung ξ_0 (η_0 entspricht Translation).

Um die Störungsrechnung bequem zu gestalten[1]), führen wir als neue Koordinaten die Amplituden der harmonischen Schwingungen ein durch die Transformation

$$\left.\begin{aligned} \xi_k &= c_{k,1}\, e^{i\omega^{(1)}_{k,1} t} + c_{k,-1} e^{i\omega^{(1)}_{k,-1} t} \\ \eta_k &= d_{k,1}\, e^{i\omega^{(2)}_{k,1} t} + d_{k,-1} e^{i\omega^{(2)}_{k,-1} t} \end{aligned}\right\} \text{ wobei } \omega^{(\tau)}_{k,-j} = -\omega^{(\tau)}_{kj}, \tag{6}$$

oder

$$\left.\begin{matrix} \xi_k \\ \eta_k \end{matrix}\right\} = \sum_j \begin{matrix} c_{kj} \\ d_{kj} \end{matrix} \cdot e^{i\omega_{kj} t}, \quad j = \pm 1.$$

In diesen Variablen ist H_0 identisch Null.

Die transformierte Energie wird

$$H(c_{kj}, d_{kj}) = aE \sum_j A_0 e^{i\omega^{(1)}_{kj} t} + V(c_{kj}, d_{kj}) \qquad a = e\sqrt{N}, \tag{7}$$

wo

$$\begin{aligned} V(c_{kj}, d_{kj}) = \frac{\beta}{6\sqrt{N}} \sum_{k+l+m=0} & D^{(1)}_{klm}\, c_{kj} c_{lj'} c_{mj''} e^{i\left(\omega^{(1)}_{kj} + \omega^{(1)}_{lj'} + \omega^{(1)}_{mj''}\right)t} \\ & + D^{(2)}_{klm}\, c_{kj} c_{lj'} d_{mj''} e^{i\left(\omega^{(1)}_{kj} + \omega^{(1)}_{lj'} + \omega^{(2)}_{mj''}\right)t} \\ & + D^{(3)}_{klm}\, c_{kj} d_{lj'} d_{mj''} e^{i\left(\omega^{(1)}_{kj} + \omega^{(2)}_{lj'} + \omega^{(2)}_{mj''}\right)t} \\ & + D^{(4)}_{klm}\, d_{kj} d_{lj'} d_{mj''} e^{i\left(\omega^{(2)}_{kj} + \omega^{(2)}_{lj'} + \omega^{(2)}_{mj''}\right)t}. \end{aligned} \tag{8}$$

Die zugehörigen Bewegungsgleichungen lauten

$$f \neq 0 \qquad \dot{c}_{fj} = \frac{1}{i\omega^{(1)}_{fj}} \frac{\partial H}{\partial c_{-f,-j}} = \frac{1}{i\omega^{(1)}_{fj}} \frac{\partial V}{\partial c_{-f,-j}}, \tag{9}$$

$$\dot{c}_{0j} = \frac{1}{i\omega^{(1)}_{0j}} \frac{\partial V}{\partial c_{0,-j}} + \frac{aE e^{-i\omega^{(1)}_{0j} t}}{i\omega^{(1)}_{0j}} \quad \text{usw.}$$

In erster Näherung ($E = 0$; $V = 0$) sind die $\dot{c}_{fj}$ Null.

---

[1]) R. Peierls, Ann. d. Phys. (5) **3**, 1055, 1929.

Durch die Störung werden sie langsam veränderlich; wir führen jetzt die Störungsrechnung in üblicher Weise aus. Indem wir statt $D^{(k)}_{-f,l,f-l}$ kurz $D^{(k)}_{-f,l}$ schreiben, haben wir

$$\left.\begin{aligned}\dot{c}_{fj} = \frac{\beta'}{i\omega^{(1)}_{fj}}\Big\{&\sum_{lj'j''} D^{(1)}_{-f,l}\, c_{lj'}\, c_{f-lj''}\, e^{i\left(\omega^{(1)}_{f-lj''}+\omega^{(1)}_{lj'}-\omega^{(1)}_{fj}\right)t}\\ &+\sum D^{(3)}_{-f,l}\, d_{lj'}\, d_{f-lj''}\, e^{i\left(\omega^{(2)}_{f-lj''}+\omega^{(2)}_{lj'}-\omega^{(1)}_{fj}\right)t}\\ &+\sum 2\,D^{(2)}_{-f,l}\, c_{lj'}\, d_{f-lj''}\, e^{i\left(\omega^{(1)}_{lj'}+\omega^{(2)}_{f-lj''}-\omega^{(1)}_{fj}\right)t}\\ &+\sum 2\,D^{(2)}_{-f,0}\, c_{0j'}\, d_{fj''}\, e^{i\left(\omega^{(2)}_{fj''}+\omega^{(1)}_{0j}-\omega^{(1)}_{fj}\right)t},\\ \beta' = \frac{\beta}{2\sqrt{N}}&,\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

und ähnlich für $\dot{d}_{fj}$.

Eine Betrachtung der Koeffizienten (5b) liefert, daß $D^{(k)}_{l0} \neq 0$ ist nur für $k = 2$; dies bedeutet, daß nur Kombinationsschwingungen erlaubt sind; die Oberschwingungen sind verboten.

Daher wird

$$\dot{c}_{0j} = \frac{\beta}{i\omega^{(1)}_{0j}} \sum_{fj'j''} 2D^{(2)}_{0,f}\, c_{fj'}\, d_{-fj''}\, e^{i\left(\omega^{(1)}_{fj'}+\omega^{(2)}_{-fj''}-\omega^{(1)}_{fj}\right)t} + \frac{a\,E_0}{i\omega^{(1)}_{0j}}\, e^{i\left(\omega-\omega^{(1)}_{0j}\right)t}. \tag{11}$$

Wir bemerken, daß das elektrische Glied nur im Ausdruck für $\dot{c}_{0j}$ vorkommt. Zur Lösung machen wir den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} c_{fj} &= c^{(0)}_{fj} + c^{(1)}_{fj}, \quad d_{fj} = d^{(0)}_{fj} + d^{(1)}_{fj},\\ c_{0j} &= \eta_j\, e^{i\left(\omega-\omega^{(1)}_{0j}\right)t},\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

wo die $c^{(1)}$ klein gegen $c^{(0)}$ und η sein sollen.

In (10) können wir in die rechte Seite die ungestörten Größen $c^{(0)}$ einsetzen und dann integrieren, unter der Annahme, daß die Störung für $t = 0$ einsetzt:

$$\begin{aligned} c^{(1)}_{fj} = \frac{\beta'}{i\omega^{(1)}_{fj}}\Bigg\{&\sum_{lj'j''} D^{(1)}_{-f,l}\, c^{(0)}_{lj'}\, c^{(0)}_{f-l,j''}\, \frac{e^{i\left(\omega^{(1)}_{f-l,j''}+\omega^{(1)}_{lj'}-\omega^{(1)}_{fj}\right)t}-1}{\left(\omega^{(1)}_{f-l,j''}+\omega^{(1)}_{lj'}-\omega^{(1)}_{fj}\right)}\\ &+\sum D^{(3)}_{-f,l}\, d^{(0)}_{lj'}\, d^{(0)}_{f-l,j''}\, \frac{e^{i\left(\omega^{(2)}_{f-l,j''}+\omega^{(2)}_{lj'}-\omega^{(1)}_{fj}\right)t}-1}{\left(\omega^{(2)}_{f-l,j''}+\omega^{(2)}_{lj'}-\omega^{(1)}_{fj}\right)}\\ &+\sum{}' 2\,D^{(2)}_{-f,l}\, c^{(0)}_{lj'}\, d^{(0)}_{f-l,j''}\, \frac{e^{i\left(\omega^{(1)}_{lj'}+\omega^{(2)}_{f-l,j''}-\omega^{(1)}_{fj}\right)t}-1}{\left(\omega^{(1)}_{lj'}+\omega^{(2)}_{f-l,j''}-\omega^{(1)}_{fj}\right)}\\ &+\sum 2\,D^{(2)}_{-f,0}\, d^{(0)}_{fj''}\, \eta_{j'}\, \frac{e^{i\left(\omega^{(1)}_{0j'}+\omega^{(2)}_{fj''}-\omega^{(1)}_{fj}\right)t}-1}{\left(\omega^{(1)}_{0j'}+\omega^{(2)}_{fj''}-\omega^{(1)}_{fj}\right)}\Bigg\}. \end{aligned} \tag{13}$$

Die c_{0j} sind auch bei verschwindender anharmonischer Koppelung nicht konstant; um den Einfluß dieser zu bekommen, müssen wir zu Gliedern erster Ordnung gehen, da die $c_f^{(0)} d_f^{(0)}$-Glieder fortfallen, wenn man über die voneinander unabhängigen Phasen der c und d mittelt. Es bleibt

$$\dot{c}_{0j} = \frac{\beta'}{i\,\omega_{0j}^{(1)}} \sum 2\, D_{0f}^{(2)} \left(c_{fj'}^{(1)}\, d_{-fj''}^{(0)} + c_{fj''}^{(0)}\, d_{-fj'}^{(1)} \right) e^{i\left(\omega_{fj'}^{(1)} + \omega_{-fj''}^{(2)} - \omega_{0j}^{(1)}\right)t} + \frac{a\,E_0}{i\,\omega_{0j}^{(1)}}\, e^{i\left(\omega - \omega_{0j}^{(1)}\right)t}. \tag{14}$$

Indem wir für $c_{fj}^{(1)}$ bzw. $d_{fj}^{(1)}$ den Ausdruck (13 usw.) einsetzen, erhalten wir aus (14) für η_{lj} die Gleichung

$$\eta_{lj}\left(\omega - \omega_{0i}^{(1)} - \gamma_j'\right) = \frac{a\,E_0}{\omega_{0j}^{(1)}}, \tag{15}$$

wo

$$\gamma_j' = \frac{4\,\beta'^2}{\omega_{0j}^{(1)}} \sum \left\{ \frac{D_{0l}^{(2)}\, D_{l0}^{(2)}}{\omega_{lj'}^{(1)}} \left| d_{-lj''}^{(0)} \right|^2 \frac{e^{i\left(\omega + \omega_{lj''}^{(2)} + \omega_{lj'}^{(1)}\right)t} - 1}{\left(\omega + \omega_{lj''}^{(2)} + \omega_{lj'}^{(1)}\right)} + \frac{D_{0l}^{(2)}\, D_{l0}^{(2)}}{\omega_{lj''}^{(2)}} \left| c_{lj'}^{(0)} \right|^2 \frac{e^{i\left(\omega + \omega_{lj''}^{(2)} + \omega_{lj'}^{(1)}\right)t} - 1}{\left(\omega + \omega_{lj''}^{(2)} + \omega_{lj'}^{(1)}\right)} \right\}. \tag{16}$$

Der Realteil dieses Ausdruckes liefert eine kleine Verschiebung des Maximums als Folge der Anharmonizität, die wir nicht weiter betrachten wollen. Wesentlich für unseren Zweck ist der Imaginärteil $i\,\Gamma_j$ von γ_j', wo

$$\Gamma_j = \frac{\beta'^2\, A_0^2}{\omega_{0j}^{(1)}} \sum_{l\,j'\,j''} \left\{ \frac{\sin^2 \dfrac{\pi\, l}{N}}{\omega_{lj}^{(1)}} \left| d_{-lj''}^{(0)} \right|^2 \frac{\sin\left(\omega + \omega_{lj''}^{(2)} + \omega_{lj'}^{(1)}\right) t}{\left(\omega + \omega_{lj''}^{(2)} + \omega_{lj'}^{(1)}\right)} + \frac{\sin^2 \dfrac{\pi\, l}{N}}{\omega_{lj''}^{(2)}} \left| c_{lj'}^{(0)} \right|^2 \frac{\sin\left(\omega + \omega_{lj''}^{(2)} + \omega_{lj'}^{(1)}\right) t}{\left(\omega + \omega_{lj''}^{(2)} + \omega_{lj'}^{(1)}\right)} \right\}. \tag{17}$$

Wie wandeln die Summen in Integrale um, indem wir setzen

$$\frac{\pi\, l}{N} = \varphi; \quad \frac{\pi}{N} = \mathrm{d}\varphi.$$

Aus (6) folgt, daß die $\left|\bar{\xi}_n\right|^2 = 2\left|c_{kj}\right|^2$ (Strich entspricht Zeitmittel). Die potentielle Energie einer Normalschwingung hat die Energie $\frac{k\,T}{2}$ (wenn die Temperatur hoch genug ist — wie wir annehmen wollen).

Daraus folgt $|\bar{c}_{kj}|^2 = \dfrac{kT}{2|\omega_{kj}|^2}$ und ähnlich für d_{kj}. Wir erhalten also für Γ_j:

$$\Gamma_j = \sum_{j'j''} \frac{64\beta'^2 NkT}{\pi \omega_{0j}^{(1)}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^2\varphi}{\omega_{j'}^{(1)}(\varphi)\cdot\omega_{j''}^{(2)}(\varphi)} \left(\frac{1}{\omega_{j'}^{(1)}(\varphi)} + \frac{1}{\omega_{j''}^{(2)}(\varphi)}\right) \frac{\sin\left(\omega + \omega_{j''}^{(2)}(\varphi) + \omega_{j'}^{(1)}(\varphi)\right)t}{\omega + \omega_{j''}^{(2)}(\varphi) + \omega_{j'}^{(1)}(\varphi)} \cdot \quad (18)$$

Wegen des Faktors von der Form $\dfrac{\sin xt}{x}$ liefern von den vier hier auftretenden Integralen ($j'j''$ haben die Werte ± 1) nur *die* einen merklichen Beitrag, bei denen die Nenner $\omega + \omega_{j''}^{(2)}(\varphi) + \omega_{j'}^{(1)}(\varphi)$ verschwinden. Setzen wir voraus $\omega^{(1)}(\varphi) > \omega^{(2)}(\varphi)$, so kommen nur die beiden Fälle

$$\left.\begin{aligned} j'' &= +1 \\ j' &= -1 \end{aligned}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{aligned} j'' &= -1 \\ j' &= -1 \end{aligned}\right\}$$

in Betracht.

In diesen beiden Integralen führen wir die Variablen

$$x = \omega + \omega^{(2)}(\varphi) - \omega^{(1)}(\varphi)$$

bzw.

$$x = \omega - \omega^{(2)}(\varphi) - \omega^{(1)}(\varphi)$$

ein. Dann ist

$$\frac{dx}{d\varphi} = \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\sqrt{1 - \dfrac{Mm}{\left(\dfrac{M+m}{2}\right)^2}\sin^2\varphi}} \frac{\omega_0^2}{2}\left(\pm\frac{1}{\omega^{(2)}(\varphi)} - \frac{1}{\omega^{(1)}(\varphi)}\right). \quad (19)$$

Da $\dfrac{\sin xt}{x}$ ein sehr scharfes Maximum bei $x = 0$ hat, so kann man alle anderen Faktoren als langsam veränderlich betrachten und vor das Integral ziehen, wobei man hier für x den Wert 0 einsetzt.

φ ist bestimmt als Lösung der Gleichung $\omega = \omega^{(1)}(\varphi) \pm \omega^{(2)}(\varphi)$, also nach (4)

$$\sin\varphi = \sqrt{\frac{\left(\dfrac{M+m}{2}\right)^2}{Mm}} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2}.$$

Nun ergibt sich für das erste Integral

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= \frac{16\,\beta'^2\,N\,k\,T}{\pi\,M\,m\,\omega_0^{(1)\,5}}\left(\frac{\cos\alpha_0}{\sqrt{m}}+\frac{\sin\alpha_0}{\sqrt{M}}\right)^2\cdot\sqrt{\frac{1-\left(\frac{\omega_0^2-\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2}{1-\frac{(M+m)^2}{4\,m\,M}\left(\frac{\omega_0^2-\omega^2}{\omega_0^2}\right)}}\\ &\quad\cdot\sqrt{\frac{(M+m)^2}{4\,m\,M}}\cdot\int_{\omega-\omega_0}^{\omega-\omega_1+\omega_2}\frac{\sin x\,t}{x}\,\mathrm{d}\,x,\\ &= \frac{16\,\beta^2\,k\,T}{M\,m\,\omega_0^{(1)\,5}}\,\frac{M+m}{m\,M}\,\frac{M+m}{2\sqrt{m\,M}}\sqrt{\frac{1-\left(\frac{\omega_0^2-\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2}{1-\left(\frac{\omega_0^2-\omega^2}{\omega_0^2}\right)\frac{(M+m)^2}{2\,m\,M}}}\,^{1}), \end{aligned}\right\}\quad(20)$$

solange $\omega_0<\omega<\omega_1-\omega_2$ ist; sonst ist $I_1=0$; dabei ist

$$\omega_1=\omega_0\sqrt{\frac{M}{M+m}},\qquad \omega_2=\omega_0\sqrt{\frac{M}{M+m}}.$$

Das zweite Integral I_2 hat genau denselben Wert, nur sind die Gültigkeitsgrenzen in diesem Falle von $\omega=\omega_0$ bis $\omega=\omega_1+\omega_2$. Es ist also

$$\left.\begin{aligned} \Gamma &= C\,\frac{\omega\sqrt{2\omega_0^2-\omega^2}}{\sqrt{\omega_a^2-\omega^2}\,\sqrt{\omega^2-\omega_b^2}}\quad\text{für}\quad \omega_a<\omega<\omega_b,\\ \text{wo}\quad \omega_a &= \omega_1+\omega_2=\omega_0\sqrt{\frac{M}{M+m}}+\omega_0\sqrt{\frac{m}{M+m}}\,^{2}),\\ \omega_b &= \omega_1+\omega_2=\omega_0\sqrt{\frac{M}{M+m}}-\omega_0\sqrt{\frac{m}{M+m}},\\ C &= \frac{16\,\beta^2\,k\,T}{M\,m\,\omega_0^5}\,\frac{(M+m)^2}{2\,m\,M\sqrt{m\,M}}. \end{aligned}\right\}\quad(21)$$

Man sieht aus der Formel für Γ, daß zwei Stellen ω_a, ω_b vorhanden sind, wo die Dämpfung abnorm groß wird. Allerdings ist die Integration, die oben ausgeführt wurde, nur dann gültig, wenn ω nicht gerade gleich ω_a oder ω_b ist; man kann aber zeigen, daß diese Tatsache vollkommen genügt, um das Vorhandensein von Stellen anormal großer Absorption zu erklären.

---

[1]) Denn es ist $\operatorname{Lim}_{t\to\infty}\int_a^b\frac{\sin x\,t}{x}\,\mathrm{d}\,x=\begin{cases}\pi, & \text{wenn } a<0<b,\\ 0, & \text{sonst.}\end{cases}$

[2]) Wir gebrauchen immer die Kreisfrequenz $\omega=2\,\pi\,\nu$.

Denn bilden wir den Ausdruck für die Absorption (s. unten), so ergibt sich, daß das Absorptionsmaximum nicht an der Stelle ω_a oder ω_b, sondern durch die Dämpfung etwas verschoben ist. An diesen Stellen besitzt die Integration noch Gültigkeit.

Es ist somit gezeigt, daß zwei Nebenmaxima vorhanden sind, eins, das wenig von der Stelle $\omega_0\sqrt{2}$ verschieden ist, und eins, das weit im Ultrarot liegt (und zwar werden, wenn die Massen fast gleich sind, Wellenlängen erreicht, die im ultrakurzen Radiogebiet liegen; z. B. für Cs I liegt das Maximum bei 1,5 cm).

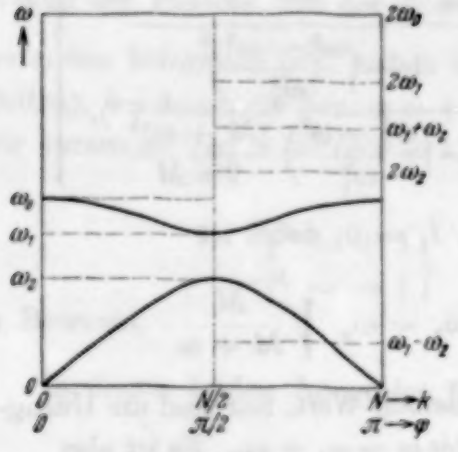

Fig. 1.
Eigenfrequenzen und Absorptionsmaxima der linearen Kette ($m = 1$, $M = 2$).

Auf einen zahlenmäßigen Vergleich sei hier verzichtet, da dieser schon in einer vorläufigen Mitteilung[1]) erfolgt ist und da er für den dreidimensionalen Fall am Schlusse gezogen werden wird.

Das Zustandekommen der Nebenmaxima kann man auch anschaulich einsehen, wenn man bedenkt, daß die anharmonischen Glieder die Energieabgabe von der Hauptschwingung an Kombinationsschwingungen bzw. Oberschwingungen bewirken. Die Oberschwingungen sind in diesem Falle durch Symmetrie verboten, wie oben bemerkt wurde. Man muß erwarten, daß die Energieabfuhr proportional sei der Dichte der Kombinationsschwingung in dem Frequenzbereich, der eingestrahlt wird, und wird daher Maxima der Intensität haben, wo maximale Dichte vorhanden ist. Eine Betrachtung der Fig. 1 zeigt ohne weiteres, daß dies die Stellen $N/2$ sind, und man wird daher Maxima der Intensität erwarten für die Kombinationsschwingungen, die diesen Stellen entsprechen. Dies wird durch die Rechnung bestätigt.

Ferner ist es klar, daß die Dämpfung nur von Null verschieden sein kann in einem Bereich, wo Kombinationsschwingungen liegen, da die Dämpfung auf der Energieabgabe beruht. Man sieht aus der Figur, daß die kleinste Kombinationsschwingung $\omega_1 - \omega_2$, die größte $\omega_1 + \omega_2$ ist. Außerhalb dieser Grenzen ist die Hauptschwingung ungedämpft. Auf die experimentelle Bedeutung dieser Tatsache kommen wir später zu sprechen.

---

[1]) M. Born u. M. Blackman, l. c.

Für den Fall gleicher Massen reduziert sich (21) auf eine Konstante

$$\Gamma = \frac{32\,\beta^2\,k\,T}{M^3\,\omega_0^5}, \tag{22}$$

und die Grenzen für Γ sind jetzt $\omega = 0$ bis $\omega = \omega_0\sqrt{2}$. Für $\omega > \omega_0\sqrt{2}$ ist Γ gleich Null.

Die Formel (22) wurde von Pauli[1]) zuerst gefunden, indem er die Dämpfung einer linearen Kette gleicher Massenpunkte betrachtete. Wir erhalten sie hier als einen Spezialfall der allgemeinen Theorie. Die Formeln für den Brechungsindex n und das Absorptionsvermögen k erhalten wir aus dem elektrischen Moment nach der klassischen Theorie der Dispersion und Absorption.

Es ist

$$n^2 - k^2 = n_0^2 + \frac{\varrho_1\,(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}, \tag{23}$$

$$2\,n\,k = \frac{\varrho_2\,\Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}. \tag{24}$$

Daraus können wir das Absorptionsvermögen bzw. den Brechungsindex berechnen:

$$2\,k^2 = -(n^2 - k^2) - \sqrt{(n^2 - k^2)^2 + (2\,n\,k)^2}, \tag{25}$$

$$2\,n^2 = +(n^2 - k^2) + \sqrt{(n^2 - k^2)^2 + (2\,n\,k)^2}. \tag{26}$$

Die Differentiation von k nach der Frequenz zeigt, daß in der Nachbarschaft von ω_a ein Maximum vorhanden ist, und zwar liegt die Stelle etwas auf der langwelligen Seite. Der Betrag der Abweichung hängt von der Dämpfung ab. (Ähnlich für ω_b.)

Die Formel für den Verlauf von k ist etwas unübersichtlich, zeigt aber ungefähr dasselbe Verhalten wie nk. Diese Funktion hat, wie man leicht aus (24) einsieht, ebenfalls bei ω_a und ω_b deutliche Maxima. Für gleiche Massen verschwinden natürlich die Maxima, wie aus den obigen Formeln ohne weiteres hervorgeht.

Was die Linienform der Nebenmaxima betrifft, so zeigt der Verlauf von nk, daß die Linie auf der einen Seite steil absinkt, auf der anderen dagegen viel langsamer.

[1]) W. Pauli, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 10, 1925. Unsere Bezeichnung unterscheidet sich etwas von der Paulis. Pauli hat allerdings nicht bemerkt, daß die Formel (22) nur innerhalb der Grenzen 0 bis $\omega\sqrt{2}$ gilt, und daß die Absorption außerhalb verschwindet.

§ 3. Die dreidimensionale Theorie.

Wir betrachten ein Gitter vom NaCl-Typus, wobei wir den Punkten mit ungerader Gitternummer die Masse m, denen mit gerader Gitternummer die Masse M zuordnen. Über die Kräfte machen wir dieselbe Annahme wie Born und v. Kármán[1]), d. h. wir berücksichtigen die Kräfte auf einen Punkt, die von denjenigen Gitterpunkten ausgeübt werden, die sich in den Abständen a, $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{3}$ befinden (wo a die Gitterkonstante ist). Hier gehen wir etwas weiter als die oben genannten Autoren, die die $a\sqrt{3}$-Kräfte nicht berücksichtigt haben. Dies erweist sich als notwendig für die Darstellung der Nebenmaxima.

Die Energie des dreidimensionalen Gitters lautet

$$
\begin{aligned}
&\frac{m}{2}\sum \dot{u}^2_{2l+1,\,2m,\,2n}+\dot{u}^2_{2l,\,2m+1,\,2n}+\dot{u}^2_{2l,\,2m,\,2n+1}+\dot{u}^2_{2l+1,\,2m+1,\,2n+1}+\cdots\\
&+\frac{M}{2}\sum \dot{u}^2_{2l,\,2m,\,2n}+\dot{u}^2_{2l+1,\,2m,\,2n+1}+\dot{u}^2_{2l,\,2m+1,\,2n+1}+\dot{u}^2_{2l+1,\,2m+1,\,2n}+\cdots\\
&+\frac{\alpha}{2}\sum (u_{2l+1,\,2m,\,2n}-u_{2l,\,2m,\,2n})^2+(u_{2l-1,\,2m,\,2n}-u_{2l,\,2m,\,2n})^2+\cdots\\
&+\frac{\beta}{2}\sum (u_{2l,\,2m+1,\,2n}-u_{2l,\,2m,\,2n})^2+(u_{2l,\,2m-1,\,2n}-u_{2l,\,2m,\,2n})^2\\
&\quad+(u_{2l,\,2m,\,2n+1}-u_{2l,\,2m,\,2n})^2+(u_{2l,\,2m,\,2n-1}-u_{2l,\,2m,\,2n})^2+\cdots\\
&+\frac{\gamma}{2}\sum (u_{2l+1,\,2m,\,2n+1}-u_{2l,\,2m,\,2n}+w_{2l+1,\,2m,\,2n+1}-w_{2l,\,2m,\,2n})^2\\
&\quad+(u_{2l+1,\,2m,\,2n-1}-u_{2l,\,2m,\,2n}+w_{2l-1,\,2m,\,2n}-w_{2l,\,2m,\,2n+1})^2\\
&\quad+(u_{2l-1,\,2m,\,2n}-u_{2l,\,2m,\,2n+1}+w_{2l-1,\,2m,\,2n}-w_{2l,\,2m,\,2n+1})^2\\
&\quad+(u_{2l-1,\,2m,\,2n}-u_{2l,\,2m,\,2n-1}+w_{2l-1,\,2m,\,2n}-w_{2l,\,2m,\,2n-1})^2+\cdots\\
&+\frac{\delta}{2}\sum (u_{2l+1,\,2m+1,\,2n+1}+v_{2l+1,\,2m+1,\,2n+1}+w_{2l+1,\,2m+1,\,2n+1}\\
&\quad-u_{2l,\,2m,\,2n}-v_{2l,\,2m,\,2n}-w_{2l,\,2m,\,2n})^2+(u_{2l+1,\,2m+1,\,2n-1}\\
&\quad+v_{2l+1,\,2m+1,\,2n-1},-w_{2l+1,\,2m+1,\,2n-1}-u_{2l,\,2m,\,2n}\\
&\quad-v_{2l,\,2m,\,2n}+w_{2l,\,2m,\,2n})^2+\cdots\\
&+aE_n\sum (u_{2l+1,\,2m,\,2n}-u_{2l,\,2m,\,2n})+\cdots
\end{aligned}
\tag{27}
$$

Wir schreiben der Übersichtlichkeit halber nur einen Teil der Glieder aus. Die übrigen sind durch zyklische Permutation leicht zu ergänzen.

Wir ersetzen die Randbedingungen wie üblich durch die Periodizitätsforderung und nehmen einen Elementarkubus, dessen Kante N Punkte von jeder Sorte enthält.

---

[1]) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297, 1912.

Wir transformieren jetzt den Energieausdruck mittels

$$\left.\begin{aligned} u_{2l,2m,2n} &= \frac{1}{(\sqrt{N})^3}\sum e^{\frac{\pi i}{N}(2lr+2ms+2nt)}\frac{\xi'_{rst}}{\sqrt{M}},\\ u_{2l+1,2m,2n} &= \frac{1}{(\sqrt{N})^3}\sum e^{\frac{\pi i}{N}\{(2l+1)r+2ms+2nt\}}\frac{\xi''_{rst}}{\sqrt{m}}. \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Ebenso für die $v \to \eta'\eta''$ und die $w \to \zeta'\zeta''$. Es gelten weiter die Realitätsbedingungen $\xi^*_{rst} = \xi_{-r,-s,-t}$ usw. Die kinetische Energie geht dabei in eine Summe von Quadraten über. Die potentielle Energie wird eine Hermitesche Form in den Normalkoordinaten, deren Koeffizientenmatrix eine Stufenmatrix ist, bei der nur die Diagonalstufe von Null verschieden ist. Jede Diagonalstufe gehört zu einem Wertsystem rst und hat die Form

$$M = \left\|\begin{array}{cccccc} \frac{A(rst)}{m} & \frac{B(rst)}{\sqrt{mM}} & \frac{C(rs)}{m} & \frac{D(rs|t)}{\sqrt{mM}} & \frac{C(rt)}{m} & \frac{D(rt|s)}{\sqrt{nM}} \\ \frac{B(rst)}{\sqrt{mM}} & \frac{A(rst)}{M} & \frac{D(rs|t)}{\sqrt{mM}} & \frac{C(rs)}{M} & \frac{D(rt|s)}{\sqrt{mM}} & \frac{C(rt)}{M} \\ \frac{C(rs)}{m} & \frac{D(rs|t)}{\sqrt{mM}} & \frac{A(str)}{m} & \frac{B(str)}{\sqrt{mM}} & \frac{C(st)}{m} & \frac{D(st|r)}{\sqrt{mM}} \\ \frac{D(rs|t)}{\sqrt{mM}} & \frac{C(rs)}{M} & \frac{B(str)}{\sqrt{mM}} & \frac{A(str)}{M} & \frac{D(st|r)}{\sqrt{mM}} & \frac{C(st)}{M} \\ \frac{C(rt)}{m} & \frac{D(rt|s)}{\sqrt{mM}} & \frac{C(st)}{m} & \frac{D(st|r)}{\sqrt{mM}} & \frac{A(trs)}{m} & \frac{B(trs)}{\sqrt{mM}} \\ \frac{D(rt|s)}{\sqrt{mM}} & \frac{C(rt)}{M} & \frac{D(st|r)}{\sqrt{mM}} & \frac{C(st)}{M} & \frac{B(trs)}{\sqrt{mM}} & \frac{A(trs)}{m} \end{array}\right\|$$

(27)

wo

$$\left.\begin{aligned} A(rst) &= 2\alpha + 4\beta + 4\gamma\left(2-\cos\frac{\pi r}{N}\cos\frac{\pi t}{N}-\cos\frac{\pi r}{N}\cos\frac{\pi s}{N}\right)+8\delta,\\ B(rst) &= 2\alpha\cos\frac{\pi r}{N}+2\beta\left(\cos\frac{\pi s}{N}+\cos\frac{\pi t}{N}\right)+8\delta\cos\frac{\pi r}{N}\cos\frac{\pi s}{N}\cos\frac{\pi t}{N},\\ C(rs) &= 4\gamma\sin\frac{\pi r}{N}\sin\frac{\pi s}{N}+8\delta,\\ D(rs|t) &= 8\delta\sin\frac{\pi r}{N}\sin\frac{\pi s}{N}\cos\frac{\pi t}{N}. \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

Wir transformieren jetzt die Normalkoordinaten noch einmal, um die B-Glieder wegzuschaffen. Hierzu dient

$$\left.\begin{aligned} \xi'_{rst} &= a_{rst}\cos\varphi_{rst} + a'_{rst}\sin\varphi_{rst},\\ \xi''_{rst} &= -a_{rst}\sin\varphi_{rst} + a'_{rst}\cos\varphi_{rst}. \end{aligned}\right\} \quad \left(\tan 2\varphi_{rst} = \frac{2\sqrt{mM}\,B}{(M-m)A}\right) \quad (30)$$

und zwei entsprechende Glieder für $\eta'\eta''$, $\zeta'\zeta''$. Die Transformation hat den Zweck, daß außerhalb der Diagonale nur Glieder stehen, die γ und δ proportional sind, die also klein sind gegenüber den Diagonalgliedern. Der weitere Verlauf der Hauptachsentransformation geschieht nach der Störungsrechnung für Matrizen[1]). Mit dieser bestimmen wir die Transformation

$$a_{rst} = \sum_{j=1}^{6} u_{1j}^{rst}\, \xi_{rstj}$$

. . . . . .

$$c'_{rst} = \sum_{j=1}^{6} u_{6j}^{rst}\, \xi_{rstj},$$

die M auf Diagonalform bringt.

Auf die Einzelheiten der Berechnung wollen wir nicht eingehen, wir verweisen auf die angegebene Literatur.

Die erste Näherung erhält man dadurch, daß man in (30) die C, D-Glieder streicht. Es gibt drei obere $\omega^{(1)}$ (optische) Zweige und drei untere $\omega^{(2)}$ (akustische) Zweige, die auseinander durch zyklische Vertauschung von rst hervorgehen.

In erster Näherung lauten die Eigenfrequenzen

$$\left.\begin{matrix}\omega^{(1)2}_{(rst)}\\ \omega^{(2)2}_{(rst)}\end{matrix}\right\} = \left[\alpha + 2\beta + 4\delta + 2\gamma\left(2 - \cos\frac{\pi r}{N}\cos\frac{\pi t}{N} - \cos\frac{\pi r}{N}\cos\frac{\pi s}{N}\right)\right]\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)$$

$$\pm \sqrt{\left\{\alpha + 2\beta + 2\gamma\left(2 - \cos\frac{\pi r}{N}\cos\frac{\pi t}{N} - \cos\frac{\pi r}{N}\cos\frac{\pi s}{N}\right)\right\}(M-m)^2 + 4mM\left\{\alpha\cos\frac{\pi r}{N} + 2\beta\left(\cos\frac{\pi s}{N} + \cos\frac{\pi t}{N}\right) + 4\delta\cos\frac{\pi s}{N}\cos\frac{\pi s}{N}\cos\frac{\pi t}{N}\right\}^2}.$$

Insbesondere gilt

$$\left.\begin{aligned} \omega^{(1)}_{000} &= 0,\\ \omega^{(1)2}_{000} &= 2(\alpha + 2\beta + 4\delta)\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right),\\ \omega^{(1)2}_{\frac{N}{2}\frac{N}{2}\frac{N}{2}} &= 2(\alpha + 2\beta + 4\gamma + 4\delta)\frac{1}{m},\\ \omega^{(2)2}_{\frac{N}{2}\frac{N}{2}\frac{N}{2}} &= 2(\alpha + 2\beta + 4\gamma + 4\delta)\frac{1}{M}. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

[1]) H. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926, siehe auch Born-Jordan, Elementare Quantenmechanik. Berlin, Springer 1930.

Wir fügen jetzt zu der Energie die anharmonischen Glieder hinzu, die den Kräften entsprechen, die auf einen Gitterpunkt von seinem Nachbarn ausgeübt werden. Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß die äußere elektrische Kraft nur in der x-Richtung wirkt. Dies liefert die zusätzliche potentielle Energie

$$\left.\begin{aligned} V &= \frac{\beta}{6}\sum\{(u_{2l+1,2m,2n}-u_{2l,2m,2n})^3-(u_{2l-1,2m,2n}-u_{2l,2m,2n})^3\}\\ &= \frac{\beta}{6(\sqrt{N})^3}\sum\{(A_r\sum u_{1j}\xi_{rstj}+B_r\sum u_{2} \xi_{rstj})(A_{r'}\sum u_{1j'}\xi_{r's't'j'}\\ &\quad +B_{r'}\sum u_{2j''}\xi_{r''s''t''j''})(A_{r''}\sum u_{1j''}\xi_{r''s''t''j''}+B_{r''}\sum u_{2j''}\xi_{r''s''t''j''})\\ &\quad -(A_r^*\sum u_{1j}\xi_{rstj}+B_r^*\sum u_{2j}\xi_{rstj})(A_{r'}^*\sum u_{1j'}\xi_{r's't'j'}\\ &\quad +B_{r'}^*\sum u_{2j'}\xi_{r's't'j'})(A_{r''}^*\sum u_{1j''}\zeta_{r''s''t''j''}+B_{r''}^*\sum u_{2j''}\xi_{r''s''t''j''})\},\end{aligned}\right\}\quad(32)$$

wo

$$A_r=\left(\frac{\sin\varphi_{rst}}{\sqrt{m}}e^{\frac{\pi i r}{N}}+\frac{\cos\varphi_{rst}}{\sqrt{M}}\right),\quad B_r=\left(\frac{\cos\varphi_{rst}}{\sqrt{m}}e^{\frac{\pi i r}{N}}-\frac{\sin\varphi_{rst}}{\sqrt{M}}\right).$$

Eine Betrachtung der Koeffizienten zeigt wieder, daß man nur die Glieder, die die Kombinationsschwingungen liefern, zu berücksichtigen braucht, und daß die Oberschwingungen in drei Dimensionen gleichfalls verboten sind.

Die Rechnung verläuft ähnlich wie in dem eindimensionalen Falle. Durch die Hauptachsentransformation wird der harmonische Teil der Energie auf Hauptachsen gebracht. Wir können wieder die Peierlssche Transformation $\xi_{rstj}=\sum_{\pm j} c_{rstj}\,e^{i\omega_{rstj}}$ $(j=1,2,\ldots,6)$ anwenden. Dies liefert für die potentielle Energie

$$\left.\begin{aligned} V &= \frac{\beta}{6\sqrt{N^3}}\sum(D^{112}u_{1j}u_{1j'}u_{2j''}+D^{121}u_{1j}u_{2j'}u_{1j''}\\ &\quad +D^{211}u_{2j}u_{1j'}u_{1j''})c_{rstj}c_{r's't'j'}c_{r''s''t''j''}e^{i(\omega_{rstj}+\omega_{r's't'j'}+\omega_{r''s''t''j''})t}\\ &\quad +aE_x\sum u_{1j}c_{000j}e^{i\omega_{000j}t},\end{aligned}\right\}\quad(33)$$

wo

$$D^{211}=(B_rA_{r'}A_{r''}-B_r^*A_{r'}^*A_{r''}^*)\text{ usw.}$$

$$a=e\sqrt{N^3}A_0.$$

Die Bewegungsgleichungen sind

$$\left.\begin{aligned}
\dot{c}_{rstj} &= \frac{1}{i\omega_{rstj}} \frac{\partial V}{\partial c_{-r,-s,-t,-j}} \\
&= \frac{\beta}{2i\sqrt{N^3}} \Bigg\{ \sum{}' \frac{D_{rstr's't'}}{\omega_{rstj}} c_{r's't'j'} c_{r-r',\,s-s',\,t-t',\,j''} e^{i(\omega_{r's't'j'}+\omega_{r-r',\,s-s',\,t-t',\,j''}-\omega_{rstj})t} \\
&\qquad + \sum \frac{2 D_{rst000}}{\omega_{rstj}} c_{rstj'} c_{000j''} e^{i(\omega_{rstj'}+\omega_{000j''}-\omega_{rstj})t} \\
\dot{c}_{000j} &= \frac{\beta}{2i\sqrt{N^3}} \sum \frac{D_{000r's't'}}{\omega_{000j}} c_{r's't'j'} c_{-r'-s'-t',\,j''} e^{i(\omega_{r's't'j'}+\omega_{-r'-s'-t',\,j''}-\omega_{000j})t} \\
&\qquad + a E_{0x} u_{1j} e^{i(\omega-\omega_{000j})t}.
\end{aligned}\right\} \quad (34)$$

Wir machen wieder den Ansatz

$$\left.\begin{aligned}
c_{rstj} &= c^{(0)}_{rstj} + c^{(1)}_{rstj}, \\
c_{000j} &= \eta_j e^{i(\omega-\omega_{000j})t},
\end{aligned}\right\} \quad (35)$$

wo die $c^{(0)}_{rstj}$ Konstanten sind. Setzen wir das ein, so folgt

$$\begin{aligned}
c^{(1)}_{rstj} &= \frac{\beta'}{2i} \sum \frac{D_{rstr's't'}}{\omega_{rstj}} c^{(0)}_{r's't'j'} c^{(0)}_{r-r',\,s-s',\,t-t',\,j''} \frac{e^{i(\omega_{r's't'j'}+\omega_{r-r',\,s-s',\,t-t',\,j''}-\omega_{rstj})t}-1}{(\omega_{r's't'j'}+\omega_{r-r',\,s-s',\,t-t'}-\omega_{rstj})} \\
&\quad + \frac{\beta}{2i} \sum \frac{D_{rst000}}{\omega_{rstj}} \eta_{j''} c^{(0)}_{rstj''} \frac{e^{i(\omega+\omega_{rstj''}-\omega_{+r,\,+s,\,tj})t}-1}{(\omega+\omega_{rstj''}-\omega_{rstj})}, \qquad (36)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_{000j} &= \eta_j (\omega-\omega_{000j}) e^{i(\omega-\omega_{000j})t} \\
&= \frac{\beta'}{2i} \sum \frac{D_{000r's't'}}{\omega_{000j}} \left(c^{(0)}_{r's't'j'} c^{(1)}_{-r'-s'-t'j''} + c^{(1)}_{r's't'j'} c^{(0)}_{-r'-s'-t',\,j''} \right) e^{i(\omega_{r's't'j'}+\omega_{-r'-s'-t',\,j''}-\omega_{000j})t} \\
&\quad + a E_{0x} u_{1j} e^{i(\omega-\omega_{000j})t}. \qquad (37)
\end{aligned}$$

Führen wir die Rechnung weiter aus, wie in § 2 gezeigt wurde, so erhält man für η die Gleichung

$$\eta_j (\omega - \omega_{000j} + \gamma + i\gamma') = \frac{a E_0}{\omega_{000j}},$$

wo

$$\begin{aligned}
\gamma' &= \frac{\beta'^2}{2\omega_{000j}} \sum D_{000r's't} D_{r's't000} \left(\frac{\left| c^{(0)}_{r's't'j''} \right|^2}{\omega_{r's't'j'}} \right. \\
&\qquad \left. + \frac{\left| c^{(0)}_{r's't'j'} \right|^2}{\omega_{r's't'j''}} \right) \frac{\sin(\omega+\omega_{-r,\,-s,\,-t,\,j''}+\omega_{rstj'})t}{(\omega+\omega_{rstj''}+\omega_{rstj})}. \qquad (38)
\end{aligned}$$

(Auf die kleine Verschiebung des Maximums durch die Anharmonizität wollen wir nicht eingehen.)

Bei der Auswertung dieser Integrale kommt in erster Näherung nur ein Glied aus allen D-Gliedern in Betracht, d. h. die u_{11}, u_{12}, u_{22}-Glieder. Wir erhalten Integrale der Form $\left(\varphi = \frac{\pi r}{N};\ \psi = \frac{\pi s}{N};\ \chi = \frac{\pi t}{N}\right)$

$$\left.\begin{aligned} ckT \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^2\varphi\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\psi\,\mathrm{d}\chi}{\omega^{(1)}(\varphi\chi\psi)\omega^{(2)}(\varphi\psi\chi)} \frac{\sin\left(\omega \pm \omega^{(1)}(\varphi\psi\chi) \pm \omega^{(2)}(\varphi\psi\chi)\right)t}{\left(\omega \pm \omega^{(1)}(\varphi\psi\chi) \pm \omega^{(2)}(\varphi\psi\chi)\right)} \\ = ckT \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\varphi(\omega\chi\psi)}{\omega^{(1)}\omega^{(2)}(\omega\chi\psi)} \frac{1}{D(\omega\psi\chi)}\,\mathrm{d}\psi\,\mathrm{d}\chi, \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

$$D(\psi\chi\omega) = \left\{ \frac{A\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right) + \frac{1}{Mm}\frac{(B - A\cos\varphi)\,A(M-m)^2 - 4mM\alpha G}{\left((B-A\cos\varphi)^2(M-m)^2 + 4mMG^2\right)^{1/2}}}{\omega^{(1)}(\varphi\psi\chi)} - \frac{A\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right) - \frac{1}{Mm}\frac{(B - A\cos\varphi)\,A(M-m)^2 - 4mM\alpha G}{\left((B-A\cos\varphi)^2(M-m)^2 + 4mMG^2\right)^{1/2}}}{\omega^{(2)}(\varphi\psi\chi)} \right\},$$

wo $\varphi(\omega\chi\psi)$ definiert ist durch die Bedingung

$$\left.\begin{aligned} &\omega = \omega^{(1)}(\varphi\psi\chi) \pm \omega^{(2)}(\varphi\psi\chi) \\ &\text{und} \\ &A = 2\gamma\,(\cos\psi + \cos\chi) \\ &B = \alpha + 2\beta + 4\gamma + 4\delta \\ &C = \alpha\cos\varphi + 2\beta(\cos\psi + \cos\chi) + 4\delta\cos\varphi\cos\psi\cos\chi. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Nach längerer Rechnung ergibt sich schließlich für die Dämpfung die Formel

$$\gamma = \frac{8\beta^2 N^3 k\,T}{mM(M+m)\omega_{000}} \frac{\sqrt{B^2(M-m)^2 + \frac{m^2M^2}{4}(\omega_a^2-\omega^2)(\omega^2-\omega_b^2)}}{2\alpha^2\,\frac{1}{2}\sqrt{(\omega_a^2-\omega^2)(\omega^2-\omega_b^2)}} \tag{41}$$

für $\omega_a < \omega < \omega_b$, sonst $\gamma = 0$,

wo

$$B = \alpha + 2\beta + 4\gamma + 4\delta \tag{42}$$

$$\left.\begin{aligned} \omega_a &= \sqrt{B\frac{2}{m}} + \sqrt{B\frac{2}{M}} = 2\omega^{(1)}_{000}\left\{\sqrt{\frac{m}{M+m}} + \sqrt{\frac{M}{M+m}}\right\}\sqrt{1+\frac{4\gamma}{\alpha+2\beta-4\delta}}, \\ \omega_b &= \sqrt{B\frac{2}{m}} - \sqrt{B\frac{2}{M}} = 2\omega^{(1)}_{000}\left\{\sqrt{\frac{M}{M+m}} - \sqrt{\frac{m}{M+m}}\right\}\sqrt{1+\frac{4\gamma}{\alpha+2\beta+4\delta}}. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Diese Formel unterscheidet sich von der eindimensionalen Formel hauptsächlich darin, daß die Stellen ω_a, ω_b nicht mehr Funktionen nur der Massen und ω_0 sind. Es treten auch die Kräfte auf in dem zusätzlichen Wurzelfaktor. Für gleiche Massen ergibt sich eine Konstante

$$\gamma = \frac{32\beta'^2 k^3 k\,T}{m^3 \omega'^4 \omega^{(1)}_{000}}, \quad \text{wo} \quad \omega'^2 = \frac{4\varkappa}{m}. \tag{44}$$

Alle Formeln müssen natürlich für $\gamma = \delta = \beta = 0$ in die eindimensionale Formel übergehen. Es ist dabei zu beachten, daß die obigen Integrale nicht ganz streng ausgewertet sind, doch kann man behaupten, daß sie das Wesentliche der Absorption wiedergeben. Genau wie in der eindimensionalen Formel ist die Dämpfung außerhalb der oben angegebenen Grenzen Null.

Eine weitere Betrachtung der Formeln (33) bis (38) zeigt, daß Kombinationsschwingungen zwischen den oberen Zweigen wie auch zwischen den unteren Zweigen erlaubt sind; zwar kommen diese in zweiter Näherung zur Geltung, doch ergibt eine genauere Betrachtung, daß sie etwas Neues liefern, und wir wollen die Resultate kurz angeben.

Die neuen Kombinationsschwingungen liefern zusätzliche Absorption in gewissen Frequenzbereichen, und diese können für empfindliche experimentelle Methoden wohl bemerkbar sein. Es ist leicht einzusehen, daß diese Grenzen für den oberen Zweig

$$\begin{aligned} &2\omega^{(1)}_{000} \quad \text{bis} \quad 2\omega^{(1)}_{\frac{N}{2}\frac{N}{2}\frac{N}{2}}, \\ &0 \quad \text{bis} \quad \omega^{(1)}_{000} - \omega^{(1)}_{\frac{N}{2}\frac{N}{2}\frac{N}{2}} \end{aligned} \tag{45}$$

für den unteren Zweig

$$\begin{aligned} &2\omega^{(2)}_{\frac{N}{2}\frac{N}{2}\frac{N}{2}} \quad \text{bis} \quad 0 \\ &\omega^{(2)}_{\frac{N}{2}\frac{N}{2}\frac{N}{2}} \quad \text{bis} \quad 0 \end{aligned} \tag{46}$$

sind.

Diese Stellen sind allerdings nicht als richtige Maxima zu bezeichnen, man hat nur einen Einsatz oder ein Aufhören der Dämpfung (Absorption), was vielleicht genau wie ein Maximum wirken könnte.

Die Formeln für die Intensität der Nebenmaxima zeigen kleine Unterschiede gegenüber dem eindimensionalen Fall. Die Intensität der Linien wird im allgemeinen kleiner werden, wenn das Massenverhältnis sich Eins nähert, doch läßt sich eine allgemeine Gesetzmäßigkeit schwerlich angeben.

Experimentell läßt sich sehr wenig aus den Barnesschen[1]) Kurven entnehmen, da es schwierig ist, die relativen Intensitäten zu schätzen; die Reflexionsmessungen von Czerny-Barnes[2]) und Korth[3]) sind zwar zu diesem Zwecke hier besser geeignet, aber ein Vergleich ist vorläufig etwas gewagt. Es ergeben sich auch hier keine besonderen Regelmäßigkeiten, vgl. NaF (Korth) und NaCl (Czerny); die experimentellen Daten reichen noch nicht aus, um zuverlässige Schlüsse ziehen zu können. Die Linienform ist nicht sehr verschieden von derjenigen, die nach der eindimensionalen Theorie folgt. Die Linie fällt steil ab auf der einen Seite, dagegen viel langsamer auf der anderen, und zwar um so langsamer, je größer die Massenunterschiede sind. Experimentell kann man das vielleicht auch aus den Messungen von Korth[4]) für NaF und LiF entnehmen (Fig. 2).

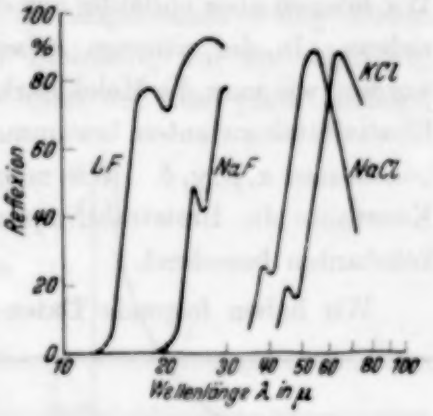

Fig. 2.
Das Nebenmaximum in Reflexion (nach K. Korth).

§ 4. *Diskussion.*

a) Stärkste Nebenmaxima. Wir sehen also, daß die dreidimensionale Theorie die Existenz der Nebenmaxima, die die eindimensionale Theorie vermuten ließ, vollkommen bestätigt. Es ist zwar eine Abweichung von der einfachen Massenformel vorhanden, doch ist dies sicherlich nicht allzugroß, da die Querkräfte bestimmt viel kleiner sind als die Kräfte zwischen Nachbarn. Das sehr einleuchtende $\sqrt{2}$-Gesetz behält daher in gewissem Maße seine Gültigkeit. Auch die Kurven von Barnes[5]) lassen eine Abweichung von diesem Gesetz erwarten. In fast allen Fällen liegt das kurzwellige Nebenmaximum bei den Bromiden und Jodiden näher an dem Hauptmaximum als nach der einfachen Massenformel zu erwarten wäre. Man sieht leicht ein, daß das γ-Glied in der Formel (43) negativ ist, wenn die Ionen von ungefähr gleicher Größenordnung sind. Dies bedeutet, daß die Frequenzen der Nebenmaxima kleiner sind (die Wellenlänge größer), als man nach der einfachen Formel des eindimensionalen Falles zu erwarten hätte.

[1]) W. B. Barnes, ZS. f. Phys. **75**, 732, 1933.
[2]) M. Czerny u. W. B. Barnes, ebenda **65**, 600, 1930.
[3]) K. Korth, Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss., Math.-Phys. Kl. 1932, S. 576.
[4]) K. Korth, l. c.
[5]) W. Bowling Barnes, l. c.

Es ist klar, daß man erst dann einen zuverlässigen zahlenmäßigen Vergleich vornehmen kann, wenn die Kräfte zwischen den Ionen nach der Gittertheorie auf Grund der elektrischen Wechselwirkung berechnet sind[1]). Wir können aber vorläufig aus den elastischen Daten doch gewisse Schlüsse ziehen. In der zitierten Arbeit von Born und v. Kármán ist gezeigt worden, wie man die Molekularkonstanten α, β, γ aus den drei beobachteten Elastizitätskonstanten bestimmen kann. Hier haben wir vier Molekularkonstanten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. Wir nehmen entsprechend als vierte beobachtbare Konstante die Reststrahlfrequenz, die sich nach (31) aus den Molekularkonstanten berechnet.

Wir haben folgende Daten:

	NaCl	KCl
Elastizitätskonstanten (kg/mm²)	$c_{11} = 4770$ $c_{12} = 1294$ $c_{44} = 1320$	$c_{11} = 3750$ $c_{12} = 655$ $c_{44} = 198$
Absorptionsmaximum (λ_0 in μ)	61,1	70
Molekularkonstanten (abs. Einh. 10^{26})	$\alpha = 51{,}0$ $\beta = 0$ $\gamma = 2{,}0$ $\gamma = 4{,}5$	$\alpha = 55{,}3$ $\beta = 0$ $\gamma = 0{,}31$ $\gamma = 2{,}65$

Mit Hilfe von (43) und den obenstehenden Daten berechnet sich die folgende Tabelle der Nebenmaxima, in der die beobachteten Frequenzen eingetragen sind.

Tabelle (Wellenlängen in μ).

Bezeichnung (Frequenz)	NaCl		KCl	
	beob.	ber.	beob.	ber.
ω_0	61	(61)	71	(71)
$\omega_a + \omega_b$	41	41,1	51	47,9
$\omega_a - \omega_b$	~ 400	380	—	2055

Wie groß die Genauigkeit der experimentellen Angaben ist, läßt sich schwer entscheiden. Die Messungen von Czerny-Barnes[2]) an NaCl, KCl und LiF sind zwar sorgfältig durchgeführt, doch ist die eigentliche Stelle des Absorptionsmaximums keineswegs ausgeprägt. Viel besser zeigen die Reflexionsmessungen von Czerny-Barnes und vor allem Korth[3]) die Maxima, die hier wirklich sehr gut ausgeprägt und ziemlich genau meßbar sind. Leider ist es nicht möglich, einen zahlenmäßigen

[1]) Diese Rechnung wird jetzt von Born und Thompson durchgeführt und demnächst veröffentlicht.

[2]) Czerny-Barnes, l. c.

[3]) K. Korth, l. c.

Gebrauch von den Reflexionsmessungen zu machen, bis die Theorie auch für Reflexion durchgeführt ist.

Das zweite Nebenmaximum liegt nach der Theorie auf der langwelligen Seite des Hauptmaximums. Hier liegen im allgemeinen wenig Daten vor. Doch genügen diese im Falle von Steinsalz, um zu schließen, daß eine Abweichung von dem normalen Verlauf der Absorption vorliegt. Betrachtet man die Daten, die Czerny gesammelt hat (Fig. 3), so ist es klar, daß im Gebiet von 100 bis 300 μ größere Abweichungen vorhanden sind, und auch in der Gegend um 400 μ. Es ist wünschenswert, daß diese Daten noch einmal sorgfältig geprüft werden, doch scheint der experimentelle Befund die Existenz noch eines Nebenmaximums zu bestätigen.

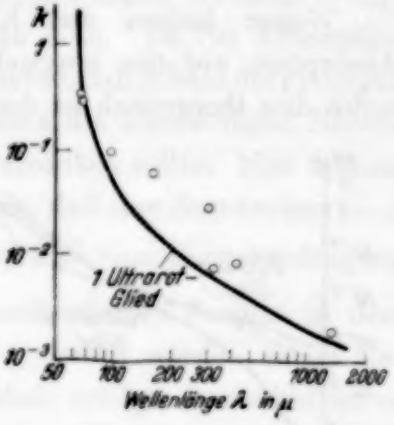

Fig. 3.
Vergleich der beobachteten Absorption mit der nach der Dispersionstheorie berechneten, unter Annahme einer ultraroten Hauptfrequenz (nach M. Czerny).

b) Weitere Nebenmaxima. Es ist von Czerny-Barnes[1]) ein weiteres Nebenmaximum gefunden worden, und zwar bei NaCl um 50 μ, bei KCl um 61 μ und LiF um 19 μ. Auch scheint Barnes immer zwei bei den Chloriden und Fluoriden zu finden. Jedoch bemerkt er, daß bei den Bromiden und Jodiden nur eins vorhanden ist. Theoretisch ist dazu zu sagen, daß, wenn auch keine eigentlichen Maxima zu erwarten sind, doch eine Änderung der Absorption an gewissen Stellen eintritt. Wie oben gezeigt wurde, bewirken die Kombinationsschwingungen zwischen den optischen bzw. akustischen Zweigen eine weitere Absorption innerhalb gewisser Frequenzgrenzen. Der Einsatz der Absorption an den Grenzen könnte vielleicht als ein Maximum der Absorption erscheinen. Dieses ist zwar schwächer als die anderen, trotzdem könnte es sehr wohl sein, daß diese Stellen den neu gefundenen Maxima zuzuordnen sind. Ein Vergleich der gefundenen Stellen für LiF und NaCl scheint diese Vermutung zu bestätigen. Es bleibt aber ein ungeklärter Fall bei KCl, wo die Massen der Ionen fast gleich sind. Hier ist das zweite gefundene Maximum bei 61 μ so weit entfernt von dem anderen, daß es vorläufig nicht erklärt werden kann. Weitere experimentelle Angaben über diesen Punkt wären sehr interessant.

[1]) Czerny-Barnes, l. c.

Der Nachweis des zweiten Nebenmaximums mittels Reflexionsmessungen ist schwierig wegen der Breite des Hauptmaximums. Doch findet Czerny bei NaCl eine Abweichung von dem normalen Verlauf der Reflexion, die er als eine Bestätigung der Absorptionsmessungen betrachtet. Die Kurven von Korth für NaF und LiF zeigen dagegen keine Anomalie. Dies braucht kein Gegenbeweis zu sein, doch können erst weitere Messungen völlige Klarheit bringen.

Weiter liefern die Kombinationsschwingungen auch zusätzliche Absorption auf der langwelligen Seite des Hauptmaximums, und zwar sollte dies theoretisch in der Gegend von 100 und 300 μ am deutlichsten sein. Das ist vielleicht die Ursache der Abweichung von dem normalen Absorptionsverlauf, die Czerny festgestellt hat.

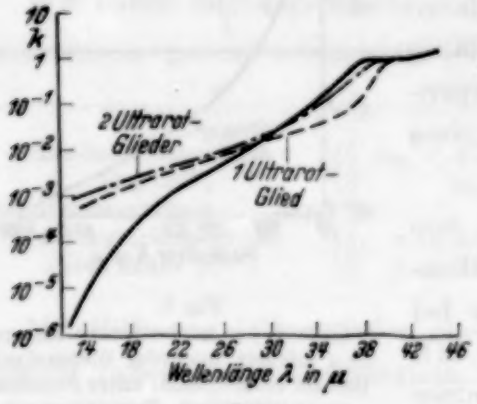

Fig. 4.
Beobachteter Verlauf der Absorption verglichen mit dem Theoretischen (auf Grund der Dispersionstheorie) (nach M. Czerny).

c) Absorptionsverlauf. Czerny hat seine Messungen über die Reflexion und den Brechungsindex von Steinsalz benutzt, um die klassische Dispersionstheorie einer Prüfung zu unterziehen. Zeitlich gehört diese Arbeit an den Anfang der ganzen Problemstellung[1]), denn bei diesen Messungen hat Czerny gefunden, daß der ganz einfache Verlauf des Brechungsindex, den man auf Grund der Dispersionstheorie hätte erwarten können, gar nicht vorhanden war; es zeigte sich vielmehr ein unerwartetes Maximum des Brechungsindex und der Reflexion. Und selbst wenn man dieses neue Maximum mittels der Formeln der Dispersionstheorie berücksichtigte, zeigten sich noch immer merkwürdige Abweichungen von der zu erwartenden Absorption. Wir bringen die Fig. 4, die Czerny für seinen Vergleich benutzt

[1]) Es ist interessant, festzustellen, daß schon H. Rubens und G. Hertz (Berl. Ber. 1912, S. 271) bemerkt haben, daß die Drudesche Theorie der Absorption nur qualitative Gültigkeit besitzt. Sie haben den beobachteten und berechneten Wert der Extinktionskoeffizienten ($k = nk$) für Steinsalz verglichen, mit dem folgenden Ergebnis:

λ in μ	$k \cdot 10^3$ berechnet	$k \cdot 10^3$ beobachtet
15	0,098	0,020
18	0,185	0,185
23	0,465	0,765
300	1,70	26,4

hat. Man beachte den sehr schnellen Abfall der Absorption für Wellenlängen kleiner als 20 μ, verglichen mit dem zu erwartenden Abfall.

Czerny sagt: „Im Gebiete von 14 bis 39 μ (sind) die Unterschiede so groß, daß man von einem Versagen der Dispersionsformel sprechen kann."

Die Erklärung dieser Tatsache folgt unmittelbar daraus, daß die Dämpfungsformel, wie dies in § 3 erwähnt wurde, nur innerhalb gewisser Grenzen der Frequenz Gültigkeit hat. Außerhalb dieser Grenzen erfolgt ein rascher Abfall der Dämpfungskonstante zu Null. Da die Absorption proportional der Dämpfung ist, würde man erwarten, daß sobald die Frequenz größer ist (Wellenlänge kleiner) als die Frequenz des kurzwelligen Nebenmaximums $\omega_a + \omega_b$, die Absorption plötzlich absinken sollte. Hier kommt noch die Tatsache hinzu, die in b) erwähnt wurde, daß eine Zusatzabsorption von $2\omega_{000}$ bis $2\omega^{(1)}_{\frac{N}{2}\frac{N}{2}\frac{N}{2}}$ sich erstreckt, ferner daß eine Berücksichtigung von Gliedern vierter Ordnung der Energie auch weitere Zusätze in dem Gebiete, wo die Wellenlänge kleiner ist als 30 μ, geben würde. Es ist also verständlich, daß der Abfall nicht sehr plötzlich erfolgt, immerhin ist er aber trotzdem viel rascher, als einer gedämpften Hauptschwingung entsprechen würde.

Auf der langwelligen Seite des Hauptmaximums könnte man vielleicht einen ähnlichen Abfall erwarten, vor allem nach dem eindimensionalen Frequenzdiagramm. Es scheint, als ob es eine minimale Differenzschwingung geben sollte, und daher, daß für größere Wellenlängen als das zweite Hauptnebenmaximum $\omega_a - \omega_b$ die Absorption zu Null gehen sollte. Aber gerade die Kombinationsschwingungen zwischen den Zweigen bewirken, daß auch in diesem Gebiete Absorption stattfinden kann[1]), so daß man auf der Seite der größeren Wellenlängen keine besondere Anomalie zu erwarten hat. Experimentell liegt nur eine Messung in dieser fraglichen Gegend vor, und zwar bei 1000 μ von Nichols und Tear[2]). Dieses kann man als eine Bestätigung der obigen Aussage betrachten, da keine anormal kleine Absorption gefunden wurde.

Innerhalb der Gültigkeitsgrenzen der Dämpfungsformel sollte man den Dispersionsverlauf mittels der Formel (42) darstellen können. Es ist aber nicht möglich, diese in zwei gewöhnliche Dispersionsausdrücke für jedes Maximum zu teilen. Trotzdem wird es natürlich möglich sein, den Verlauf näherungsweise so darzustellen (wie es auch Czerny getan hat), da man einige Konstanten zur Verfügung hat.

[1]) Siehe Formeln (45) (46)

[2]) E. F. Nichols u. J. D. Tear, Astrophys. Journ. **61**, 36, 1925.

d) Ramaneffekt. Wir wollen hier untersuchen, inwieweit eine Feinstruktur im Ramaneffekt auftreten kann, von ähnlichem Charakter wie im Ultrarot. Wir gehen dabei aus von der Polarisierbarkeitstheorie von Placzek[1]), d. h. wir entwickeln die Polarisierbarkeit nach den Amplituden der Gitterteilchen und suchen die Auswahlregeln durch Symmetrieüberlegungen zu bestimmen. Für den eindimensionalen Fall ergibt sich ohne weiteres, daß die Oberschwingungen vorhanden sind, auch daß die Kombinationsschwingungen teilweise erlaubt sind (d. h. nur die $N/2$-Schwingungen sind verboten).

Es treten also Maxima der Intensität auf, die von den Stellen maximaler Dichte der Eigenfrequenzen herrühren; diese sind für die eindimensionale Kette

$$\omega_1 = \omega_0 \sqrt{\frac{M}{M+m}}, \qquad \omega_2 = \omega_0 \sqrt{\frac{m}{M+m}}.$$

Die Kombinationsschwingungen liefern nach dem oben Gesagten ein kontinuierliches Spektrum, aber keine Maxima; das Spektrum bricht bei der ersten Oberschwingung ab.

Der dreidimensionale Fall ist schwieriger zu behandeln, wir wollen hier nicht weiter darauf eingehen, aber wir glauben, daß die wesentlichen Resultate der eindimensionalen Betrachtung auch in dem dreidimensionalen Falle ihre Gültigkeit behalten werden.

Experimentell liegt eine Arbeit von Rasetti[2]) vor über das Streuspektrum von Steinsalz. Hier sind mehrere Maxima der Streuintensität zu erkennen, sowohl im Stokesschen wie auch im anti-Stokesschen Teil des Spektrums.

Eine qualitative theoretische Erklärung, die zugleich von Fermi gegeben wurde, enthält fast alle die obigen Schlüsse außer den Auswahlregeln.

Eine Untersuchung der gefundenen Intensitätskurve zeigt[3]), daß man ganz zwangsläufig den Oberschwingungen Maxima im Streuspektrum zuordnen kann; nach dem folgenden Schema:

Bezeichnung	Frequenz
$2\,\omega_0$	340 cm^{-1}
$2\,\omega_1$	280
$2\,\omega_2$	224

[1]) G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931.

[2]) E. Fermi u. F. Rasetti, ZS. f. Phys. **61**, 689, 1931.

[3]) Es wurde in einer früheren Mitteilung (Naturwissensch. **21**, 367, 1933) versucht, das Spektrum durch die Überlagerung zweier Spektren darzustellen,

Es bleiben zwar kleinere Maxima uneingeordnet, aber das Obige gibt im wesentlichen die gefundene Intensitätskurve wieder.

Die Untersuchungen über den Ramaneffekt der Alkalihalogenide sind also komplementär und ergänzend zu den Experimenten über die Feinstruktur der Reststrahlen.

Kritik.

Die Theorie ist insofern unvollständig, als die Kräfte zwischen den Gitterpunkten, die hier rein formal eingeführt wurden, noch der Berechnung auf Grund der elektrischen Wechselwirkung bedürfen. Weiter wurde hier eine Störungsrechnung durchgeführt (bis zur ersten Näherung) in der Annahme, daß die Querkräfte klein genug sind gegenüber den Kräften zwischen Nachbarn, um die Konvergenz des Verfahrens und eine brauchbare erste Näherung zu sichern. Es ist allerdings unwahrscheinlich, daß die Lage der Nebenmaxima durch die Berücksichtigung höherer Näherungen wesentlich geändert werden wird. Vernachlässigt wurde ferner die Polarisierbarkeit der Ionen. Auf die Lage der Nebenmaxima kann dies schwerlich einen großen Einfluß haben, da die Nebenmaxima auf der Aufspaltung der Frequenzzweige und dies wieder auf der Massenverschiedenheit der Ionen beruht. Immerhin kann der Einfluß auf die Intensität erheblich sein. Weiter sind nur die anharmonischen Glieder dritter Ordnung in der Energie berücksichtigt worden, aber die Hinzufügung von Gliedern vierter Ordnung würde kaum etwas ändern, da die hinzukommenden Glieder in der Dämpfung bestimmt ziemlich klein sein würden. Sie können aber gerade in dem Absorptionsabfall eine Rolle spielen.

Ferner ergibt eine Betrachtung der höheren Glieder des elektrischen Momentes bezüglich der Ionenverschiebungen, daß diese keine Oberschwingungen liefern würden, sondern nur Kombinationsschwingungen. Qualitativ würde also die Berücksichtigung dieser Glieder nichts Neues ergeben.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Max Born, möchte ich herzlich danken für die Anregung zu der Arbeit, für sein großes Interesse und für wertvolle Diskussionen und Ratschläge. Herrn Dr. Teller bin ich sehr zu Dank verpflichtet für viele interessante Diskussionen und mannigfache Hinweise.

---

da bei Rasetti zwei dicht beieinander liegende Linien eingestrahlt wurden. Herr Placzek war freundlich genug, mich darauf aufmerksam zu machen, daß das Streuspektrum, das von der einen Linie herrührt, zu schwach ist, um einen großen Einfluß auf das Gesamtspektrum auszuüben.

Anhang 1.

Die lineare Kette mit zwei abwechselnden Massen und der Übergang zum Falle gleicher Massen. Da diese Frage für die eindimensionale Gittertheorie sehr wichtig ist, sei die Behandlung an Hand der Transformationsformeln kurz skizziert. Am deutlichsten zeigen die Abbildungen (Fig. 5 bis 9),

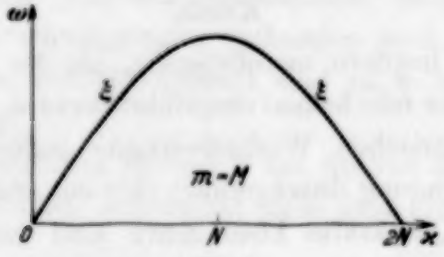

Fig. 5.

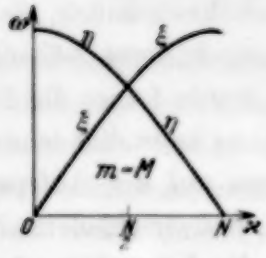

Fig. 6.

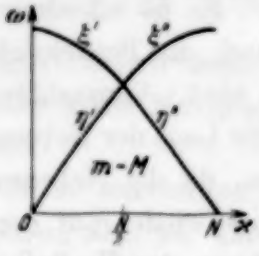

Fig. 7.

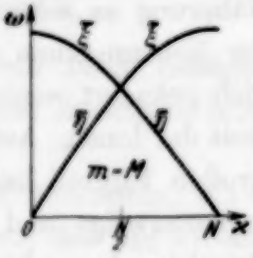

Fig. 8.

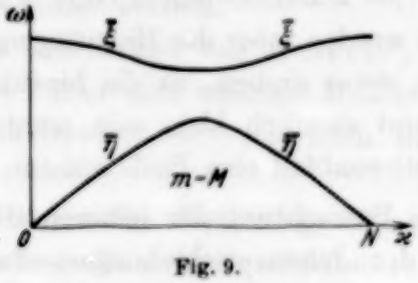

Fig. 9.

Fig. 9 entspricht dem Falle $m \neq M$, nicht $m = M$.

wie die Normalkoordinaten sowie die Frequenzen für den Fall gleicher Massen in diejenigen für den Fall ungleicher Massen übergehen.

Die Hauptachsentransformation für gleiche Massen lautet

$$u_p = \sum_{k=1}^{2N} a_{pk}\,\xi_k, \quad a_{pk} = \frac{1}{\sqrt{m}}\,\frac{1}{\sqrt{2N}}\,e^{\frac{\pi i k}{N}p},$$

$$= \sum_{k=1}^{N} a_{pk}\,\xi_k + \sum_{k=N}^{2N} a_{pk}\,\xi_k$$

$$= \sum_{k=1}^{N} a_{pk}\,\xi_k + \sum_{k=1}^{N} a_{p,\,N+k}\,\xi_{N+k} \quad \text{(Fig. 5)}$$

$$= \sum_{k=1}^{N} (a_{pk}\,\xi_k + a_{p,\,N+k}\,\xi_{N+k}),$$

oder

$$u_p = \sum_{k=1}^{N} a_{pk}\left(\xi_k + (-1)^p\, \xi_{N+k}\right).$$

Daraus folgt mit $\eta_k = \xi_{N+k}$

$$u_{2n} = \sum_{k=1}^{N} a_{2n,\,k}\,(\xi_k + \xi_{N+k}) = \sum_{k=1}^{N} a_{2n,\,k}\,(\xi_k + \eta_k), \qquad \text{(Fig. 6)}$$

$$u_{2n+1} = \sum_{k=1}^{N} a_{2n+1,\,k}\,(\xi_k - \xi_{N+k}) = \sum_{k=1}^{N} a_{2n+1,\,k}\,(\xi_k - \eta_k),$$

$$u_{2n} = \sum_{k=1}^{N} a_{2n,\,k}\,(\xi'_k + \eta'_k)$$

$$= \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} a_{2n,\,k}\,(\xi'_k + \eta'_k) + \sum_{k=\frac{N}{2}}^{N} a_{2n,\,k}\,(\xi'_k + \eta'_k)\quad \left(k = \frac{N}{2} + k'\right)$$

$$= \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} a_{2n,\,k}\,(\xi'_k + \eta'_k) + \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} a_{2n,\,\frac{N}{2}+k'}\left(\xi'_{\frac{N}{2}+k'} + \eta'_{\frac{N}{2}+k'}\right).$$

Setzen wir jetzt

$$\xi'_{\frac{N}{2}+k'} = \eta''_{\frac{N}{2}+k'},$$
$$\eta'_{\frac{N}{2}+k'} = \xi''_{\frac{N}{2}+k'}. \qquad \text{(Fig. 7).}$$

Dann ist

$$u_{2n} = \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} a_{2n,\,k}\,(\xi'_k + \eta'_k) + \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} a_{2n,\,\frac{N}{2}+k}\left(\eta''_{\frac{N}{2}+k} + \xi''_{\frac{N}{2}+k}\right)$$

$$= \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} a_{2n\,k}\,(\xi'_k + \eta'_k) + \sum_{k=\frac{N}{2}}^{N} a_{2n,\,k}\,(\eta''_k + \xi''_k) \qquad \text{(Fig. 8)}$$

$$= \sum_{k=1}^{N} a_{2n,\,k}\,(\bar{\xi}_k + \bar{\eta}_k),$$

wo jetzt die Abzählung so vorzunehmen ist, wie die Abbildung zeigt. Ähnliches gilt für u_{2n+1}.

Wir haben hier eine entsprechende Form wie für den Fall von zwei Massenpunktsorten. Dort hatten wir

$$u_{2n} = \frac{1}{\sqrt{m}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{\frac{\pi i k}{N} 2n} (\bar{\xi}_k \cos \alpha_k + \bar{\eta}_k \sin \alpha_k),$$
$$u_{2n+1} = \frac{1}{\sqrt{M}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{\frac{\pi i k}{N} (2n+1)} (- \bar{\xi}_k \sin \alpha_k + \bar{\eta}_k \cos \alpha_k). \quad \text{Fig. 9.}$$

Setzen wir $m = M$ und gleichzeitig $\cos \alpha_k = \frac{1}{\sqrt{2}} = \sin \alpha_k$, so erhalten wir die obige Formel für u_{2n} und gleichfalls für u_{2n+1}.

Anhang 2.

Wir wollen hier eine Betrachtung der Schwingungsformen und Amplitudenverhältnisse geben für den Fall einer eindimensionalen Kette. Hier gehen wir von der Hauptachsentransformation aus und leiten alles von dieser ab[1]).

$$\left.\begin{aligned} u_{2n} &= \frac{1}{\sqrt{m}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{\frac{\pi i k}{N} 2n} (\xi_k \cos \alpha_k + \eta_k \sin \alpha_k), \\ u_{2n+1} &= \frac{1}{\sqrt{M}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{\frac{\pi i k}{N} 2n+1} (- \xi_k \sin \alpha_k + \eta_k \cos \alpha_k). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Wenn die k-te Eigenschwingung angeregt ist, so gilt

$$\left.\begin{aligned} u_{2n}^{(k)} &= \frac{1}{\sqrt{m}} e^{\frac{\pi i k}{N} 2n} (\xi_k \cos \alpha_k + \eta_k \sin \alpha_k), \\ u_{2n+1}^{(k)} &= \frac{1}{\sqrt{M}} e^{\frac{\pi i k}{N} (2n+1)} (- \xi_k \sin \alpha_k + \eta_k \cos \alpha_k). \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Daher

$$\frac{u_{2n+1}^{(k)}}{u_{2n}^{(k)}} = - \sqrt{\frac{m}{M}} e^{\frac{\pi i k}{N}} \cdot \begin{cases} \tan \alpha_k & \cdots \text{ oberer Zweig}, \\ \cot \alpha_k & \cdots \text{ unterer Zweig}. \end{cases} \quad (3)$$

---

[1]) In einem in Kürze erscheinenden Handbuch, Artikel Born und Göppert-Mayer „Gittertheorie der Kristalle" ist dieses Problem gleichfalls behandelt worden, und zwar von den Bewegungsgleichungen ausgehend. Wir erhalten hier natürlich genau dieselben Resultate.

Setzen wir ein $\tan 2\alpha_k = -\frac{\sqrt{mM}}{M-m}\cos\frac{\pi k}{N}$, so ergibt sich

$$\frac{u_{2n+1}^{(k)}}{u_{2n}^{(k)}} = e^{\frac{\pi i k}{N}} \frac{2m\cos\frac{\pi k}{N}}{M-m \pm \sqrt{(M-m)^2 + 4mM\cos\frac{2\pi k}{N}}}. \tag{4}$$

Als besondere Fälle betrachten wir

a) $k = N$ die Grenzschwingung

$$\frac{u_{2n+1}}{u_{2n}} = \frac{m}{M},$$

b) $k = N/2$. Hier zeigt (2), daß im oberen Zweig nur die kleinere Masse sich bewegt, während die größere ruht, daß hingegen im unteren Zweige das Umgekehrte der Fall ist.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Elektronenmikroskopische Abbildung mit lichtelektrischen Elektronen.

Von **E. Brüche** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1933.)

Aus einer Zinkplatte wurden durch starke ultraviolette Bestrahlung Elektronen ausgelöst und mit 30 kV beschleunigt. Mit Hilfe einer magnetischen Linse wurde die Zinkplatte wenig vergrößert abgebildet.

Die zur elektronenoptischen Abbildung eines Objektes erforderlichen Elektronen können in verschiedener Weise erhalten werden. Fast alle sich hier bietenden Möglichkeiten sind bereits — wenn auch zum Teil nur in Vorversuchen — ausgenutzt worden. Bisher wurden untersucht:

Eigenstrahlende Objekte	Fremdbestrahlte Objekte
1. Glühemission [1])	1. Elektronendurchstrahlung [4])
2. Ionenstoß [2])	2. Elektronenreflexion [5])
3. Sekundärstrahlung [3])	

Den noch fehlenden Beweis, daß sich auch mit lichtelektrischen Elektronen Abbildungen vornehmen lassen, haben wir[6]) nun ebenfalls erbracht. Dabei folgte ich einer Anregung von Herrn Dr. Alberti, der in seiner Dissertationsarbeit[7]) bereits hierhergehörige Erscheinungen beobachtet hatte.

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, Naturwissensch. **20**, 49, 353, 1932; Ann. d. Phys. **15**, 145, 1932; M. Knoll, F. G. Houtermans u. W. Schulze, ZS. f. Phys. **78**, 340, 1932.

[2]) M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 607, 1932.

[3]) V. K. Zworykin, Journ. Frankl. Inst. **215**, 554, 1933; M. Knoll u. G. Lubszynski, Phys. ZS. **34**, 671, 1933.

[4]) E. Brüche u. H. Johannson, Phys. ZS. **33**, 898, 1932, Anmerkung 1. Die erhaltenen Aufnahmen wurden im Tagungsvortrag gezeigt, jedoch im Vortragsabriß nicht mit abgedruckt (Wiedergabe s. Jahrbuch d. AEG-Forschungs-Instituts III, S. 119, 1933). Wesentlich bessere Aufnahmen erhielten kürzlich B. v. Borries u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **83**, 187, 1933.

[5]) E. Ruska, ebenda **83**, 492, 1933.

[6]) Die Versuche führte E. Treschan durch.

[7]) E. Alberti, Ann. d. Phys. **39**, 1133, 1912.

Das Rohr einer stark überheizten Quarz-Quecksilberlampe Q wurde durch eine Quarzlinse L auf eine frisch geschabte und mit Bohrungen versehene Zinkplatte Z projiziert. Die zu einem Messingrohr R hin durch einige

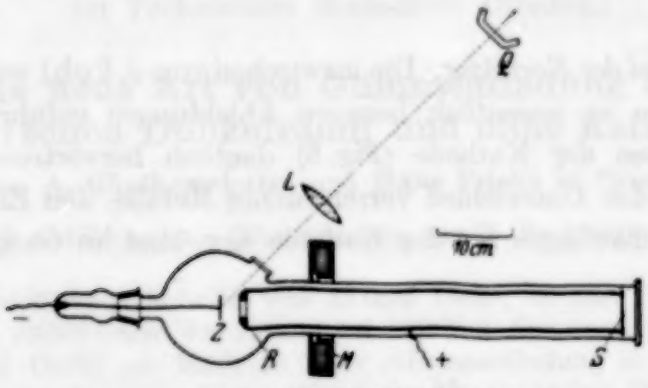

Fig. 1. Versuchsanordnung.

zehn Kilovolt (Influenzmaschine) beschleunigten lichtelektrischen Elektronen wurden durch die magnetische Linse M gesammelt und zu einem Bild der Zinkplatte auf dem Zinksulfid-Silber-Fluoreszenzschirm S vereinigt. Dieses Bild wurde mit blauempfindlicher photographischer Platte und durch Blaufilter (Zinksulfid-Silber leuchtet blau!) photographiert.

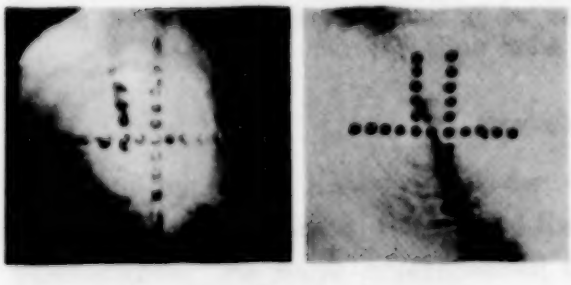

Fig. 2.
Elektronenbild einer lichtelektrischen Zinkplatte mit Bohrungen in 2facher Vergrößerung. Lichtbild

Fig. 3. Elektronenbild der geschabten Kathode in 6facher Vergrößerung.

Eine so bei 30 kV in 2,5facher Vergrößerung erhaltene und im Maßstab 1 : 1 wiedergegebene Abbildung der lichtelektrischen Platte ist in Fig. 2 neben der entsprechend vergrößerten Lichtphotographie der Zinkplatte abgedruckt.

Die Versuche haben gezeigt, daß die Elektronenintensität einer lichtelektrischen Platte vollständig ausreichend ist, um auch bei höheren Ver-

größerungen gut sichtbare und photographierbare Elektronenbilder zu ermöglichen. Die Ergebnisse legen es nahe, die Versuche auf lichtelektrische Schichten, wie sie für die technischen Photozellen Bedeutung haben, auszudehnen.

Nachtrag bei der Korrektur. Die inzwischen von J. Pohl weitergeführten Versuche haben zu wesentlich besseren Abbildungen geführt, auf denen z. B. Schrammen der Kathode (Fig. 3) deutlich hervortreten. Weitere Versuche über den Unterschied verschiedener Metalle, den Einfluß dünner Metall- und Rußauflagen auf der Kathode usw. sind im Gange.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Eine neue Art von Glimmentladung ohne Hittorfschen Dunkelraum und ohne Kathodenfall.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Fricke** in Dresden.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1933.)

Wird eine kreisförmige Scheibe von 15 mm Dicke, 60 mm Durchmesser und beispielsweise 10000 Ohm Widerstand bei 200 Volt Spannung aus dem Widerstandsmaterial Ozelit als Kathode einer Glimmentladung in Edelgasen oder Molekülgasen eingeschaltet, so ist weder ein Hittorfscher Dunkelraum noch ein Kathodenfall in Gas vorhanden. Das negative Glimmlicht sitzt unmittelbar auf der Kathode auf. Bei Gasdrucken bis hinab zu 0,01 Tor kann eine solche Kathode von 30 cm^2 Oberfläche ohne Kathodenfall mit Strömen bis 100 mA belastet werden. Bei noch geringeren Drucken beginnt ein geringfügiger Dunkelraum zusammen mit einem entsprechenden Kathodenfall zu entstehen. Sondenmessungen in Wasserstoff von 0,33 Tor ergaben nicht einmal 1 Volt Kathodenfall. Nach etwa achtstündiger Dauereinschaltung beginnt sich ein Dunkelraum und Kathodenfall auszubilden. Die Kathode verliert ihre Wirksamkeit. Durch Glühen in Luft oder Entladung in Sauerstoff kann sie wieder wirksam gemacht werden. — Die Erscheinungen zwingen zu dem Schluß, daß aus der Oberfläche der Ozelitkathode Elektronen mit Geschwindigkeiten von etwa 20 bis 30 Volt herausfliegen. Es wird angenommen, daß sie diese Geschwindigkeit in einer äußerst dünnen, hochisolierenden Oberflächenschicht erhalten, die durch Oxydation des Materials entsteht und in der infolge ihres sehr großen Widerstandes eine außerordentlich hohe Feldstärke herrscht.

1. Entdeckung.

Zum normalen Kathodenfall der Glimmentladung gehört eine ganz bestimmte, von Gasdruck, Gasart und Kathodenmaterial abhängige, normale Stromdichte. Es sollte experimentell die Frage beantwortet werden, ob eine andere Stromdichte bei einem anderen „normalen" Kathodenfall dadurch erzwungen werden kann, daß als Kathode ein Halbleiter gewählt wird. Sobald der Spannungsverlust in diesem Halbleiter so groß ist, daß der Strom dadurch, daß er sich zur normalen Stromdichte zusammenzieht, mehr Spannung im Halbleiter verbraucht als er am Kathodenfall gewinnt, müßte die Zusammenziehung vorzeitig aufhören und sich eine geringere Stromdichte mit höherem Kathodenfall einstellen.

Als Halbleiter wurde Ozelit (ein gesintertes Gemisch von SiC + C + Ton) gewählt, weil dieser in geeigneter Plattenform mit spezifischen

Widerständen zwischen 9000 und 750000 Ohm · cm von der Firma C. Conradty, Nürnberg, bezogen werden konnte, so daß alle Voraussetzungen für eine erfolgreiche Untersuchung gegeben schienen.

Fig. 1.
Bunter Wasserstoff:
Schema der kathodischen Entladungsteile.

Es wurde also eine Ozelitscheibe von 6,0 cm Durchmesser, 1,5 cm Dicke, 10000 Ohm Widerstand bei 200 Volt in einem großen Rezipienten als Kathode angeordnet, wobei durch sorgfältige Verkleidung der unteren, zur Stromzuführung mit Kupfer bespritzten Grundfläche als auch der Seitenfläche mit Glimmer und Glas, dem Strom zum Austritt in das Gas nur die obere Fläche übrig blieb. Als Gas diente bunter Wasserstoff. Die andere Elektrode war eine Eisenscheibe gleicher, freier Stirnfläche.

Beim Einschalten zeigte sich jedoch alsbald nicht die erwartete Erscheinung, sondern eine vollkommen verblüffende andere: auf der Halbleiterkathode saß eine Glimmentladung ohne Dunkelraum. Die Entladung in buntem Wasserstoff ist für derartige Untersuchungen besonders geeignet, weil sie die einzelnen kathodischen Entladungsteile in sehr scharf ausgeprägten Farben enthält und weil sie eine Gewähr für äußerste Reinheit des Wasserstoffes, abgesehen vom Quecksilberdampf, bietet. Fig. 1 zeigt

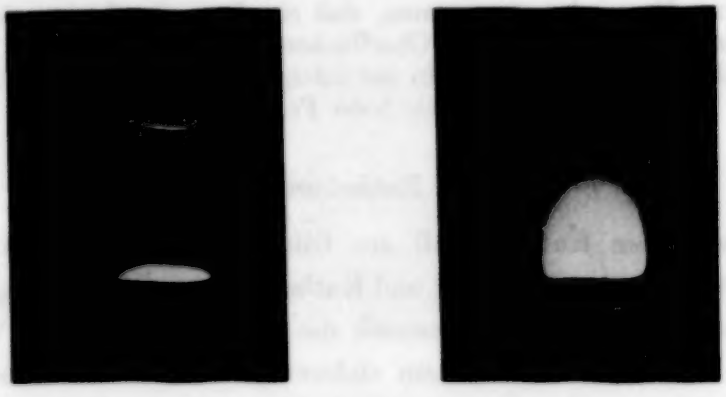

Fig. 2.
Dunkelraumlose Glimmentladung in buntem Wasserstoff an Ozelitkathode von 6,0 cm Durchmesser bei 20 mA. Rechts fehlt die Anodenglimmhaut, weil das Ionisierungsvermögen der Elektronen bis zur Anode reicht.

schematisch die Glimmentladung des bunten Wasserstoffes an einer normalen Metallkathode, die sich bei A befindet. Beim Halbleiter dagegen fehlte der Teil zwischen A und B vollkommen. Die weinrote Glimmkante saß auf der jetzt bei B zu denkenden Kathode auf. Darüber befand sich das

blaue Leuchten. Zusammen mit dem Dunkelraum fehlte auch der Kathodenfall. Fig. 2 zeigt eine Photographie einer solchen dunkelraumlosen Glimmentladung.

Über das Verhalten dieser erstaunlichen neuen Art von Glimmentladung gegenüber den verschiedenen Variablen wird im folgenden berichtet.

II. Gasdruck.

Tabelle 1 zeigt den Einfluß des Gasdruckes auf die Erscheinung.

Tabelle 1.

Wasserstoff: Halbleiter 20000 Ω bei 400 Volt, $J = 20$ mA = const.

p [Tor]	Gesamtspannung [Volt]	
	Halbleiterkathode	Eisenkathode
2,28	505	730
1,40	495	785
1,02	495	865
0,70	480	1005
0,42	470	1235
0,20	450	2300
0,080	450	—
0,033*	470*	—

* Bildet sich Dunkelraum von etwa 0,8 mm aus.

Wasserstoff: Halbleiter 5000 Ω bei 200 Volt, $J = 20$ mA = const.

p [Tor]	Gesamtspannung [Volt]	
	Halbleiterkathode	Eisenkathode
2,11	305	455
1,42	290	505
1,03	280	565
0,72	283	655
0,40	325	1080
0,23	380	1640

Argon: Halbleiter 5000 Ω bei 200 Volt, $J = 20$ mA = const.

p [Tor]	Gesamtspannung [Volt]	
	Halbleiterkathode	Eisenkathode
1,44	245	480
1,06	245	490
0,76	245	515
0,44	235	600
0,21	240	880
0,085	280*	1920
0,033	800**	—

* Dunkelraum etwa 0,5 mm.
** Dunkelraum etwa 6 mm.

Sauerstoff: Halbleiter 10000 Ω bei 200 Volt, $J = 20$ mA = const.

p [Tor]	Gesamtspannung [Volt]	
	Halbleiterkathode	Eisenkathode
0,207	370	800
0,0404	370	2100
0,0082	390*	—

* Dunkelraum 1 mm.

Die Tabelle zeigt, daß die Spannung, wenn der Halbleiter Kathode ist, bei konstanter Stromstärke mit sinkendem Gasdruck nicht schnell steigt, wie bei der gewöhnlichen Glimmentladung, sondern von ihr unabhängig ist. Die Spannungsschwankungen rühren von Wandern der Austrittsstelle des

Glimmlichtes auf der Kathodenoberfläche her. Erst wenn bei äußerst geringen Drucken ein schmaler Dunkelraum sich auszubilden beginnt, fängt auch ein Kathodenfall an zu entstehen und die Spannung entsprechend zu steigen. Fig. 3 zeigt die Abbildung eines Dunkelraumes von 3 mm Dicke bei 0,018 Tor. Im Einklang mit dem fehlenden Kathodenfall nimmt die Dicke des negativen Glimmlichtes nur etwa proportional der freien Weglänge des Gases zu. Der größte Teil der Gesamtspannung kommt auf den Spannungsverlust im Halbleiter, wie bei den Sondenmessungen, Abschnitt XII, genauer gezeigt werden wird.

Zum Vergleich sei erwähnt, daß bei Sauerstoff von 0,0082 Tor (Tabelle 1) bei normalem Kathodenfall die Stromstärke bei der gegebenen Kathodenoberfläche nur noch $4 \cdot 10^{-4}$ mA statt 10, oder nach Wunsch auch 100 mA, betragen würde. Das heißt, es können von Ozelitkathoden ganz unvergleichlich viel größere Ströme bei verschwindendem Kathodenfall in das Gas geleitet werden, als selbst bei hochanomalem Kathodenfall aus gewöhnlichen Kathoden.

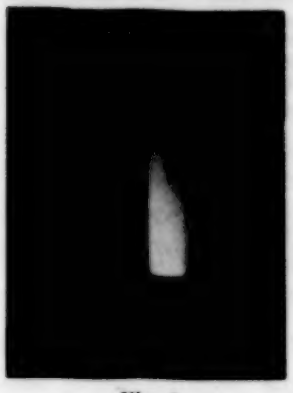

Fig. 3.
Wie Fig. 2, jedoch 0,018 Tor. Rechte Figurenhälfte dreifache Belichtung der linken.

Bei höheren Drucken von mehreren Tor leuchten einzelne, beinahe punktförmige Stellen der Kathode wesentlich heller als die übrigen, ein Zeichen, daß sich die Oberfläche für die Entladung nicht überall gleich günstig verhält. Da diese Stellen rasch wechseln, entsteht der Eindruck eines blassen Funkenspiels.

Bei geringen Gasdrucken leuchtet dagegen das Gas über der Kathode vollkommen gleichmäßig.

III. Stromstärke.

Ebenso wie der Gasdruck weitgehend verringert werden kann, kann auch die Stromstärke weitgehend gesteigert werden, ohne daß der für die Gasentladung erforderliche Teil der Spannung zunimmt. Am sichersten läßt sich das mit Hilfe der Dicke des negativen Glimmlichtes feststellen. Wird an einer gewöhnlichen Kathode die Stromstärke über die normale hinaus vergrößert, so steigt der Kathodenfall und damit sehr schnell die Dicke des negativen Glimmlichtes, weil die Reichweite der Elektronen mit ihrer Geschwindigkeit schnell zunimmt. Bei beispielsweise Neon dagegen war bei 2,5 Tor die Dicke des Glimmlichtes an der Ozelitkathode bei 100 mA nicht größer als bei 10 mA. Die Dicke des negativen Glimmlichtes war dabei die gleiche wie die einer eben anomalen Entladung an einer gewöhnlichen

Kathode. Die entsprechende Stromstärke ist an einer Eisenkathode etwa 5 mA. Es läßt sich also in diesem Falle an einer solchen Kathode die mehr als 20fache Stromstärke herstellen, ohne daß ein wesentlicher Kathodenfall entsteht, wobei sich natürlich eine die Augen blendende Helligkeit des negativen Glimmlichtes ergibt. Eine obere Grenze konnte für die Stromstärke, abgesehen von der starken Erhitzung des hochohmigen Halbleiters, nicht gefunden werden. Ganz das gleiche ließ sich bei den anderen Gasen beobachten. Die Gesamtspannung im Entladungsgefäß steigt mit der Stromstärke wegen des großen Ohmschen Widerstandes des Halbleiters stark an und mit der Erhitzung des Halbleiters ändert sich die Spannung wiederum. Da ferner bei diesen Halbleitern der Ohmsche Widerstand mit steigender Spannung abnimmt, ist es kaum möglich, durch Subtraktion des unmittelbar in Abhängigkeit von der Stromstärke bestimmten Spannungsverlustes des Halbleiters von der Gesamtspannung die Spannung der Gasstrecke zu bestimmen, ganz abgesehen davon, daß sich wahrscheinlich an der Oberfläche des Halbleiters die Verhältnisse weitgehend ändern, wenn die angrenzende Gasphase zur Messung des Widerstandes durch eine Metallphase ersetzt wird. Näheres findet sich unter Abschnitt über Sondenmessungen.

IV. Gasart.

Hier ist nur kurz zu erwähnen, daß die Erscheinung in allen untersuchten Gasen He, Ne, Ar, H_2, O_2 in gleicher Weise vorhanden war.

V. Optische Erscheinungen.

In buntem Wasserstoff wurde die Intensität von H_α und Hg 5461 im Glimmlicht in Abhängigkeit vom Abstand von der Kathodenoberfläche photometrisch nach einer in einer früheren Veröffentlichung gegebenen Methode bestimmt[1]), auf die hier verwiesen wird.

Die so erhaltenen Kurven sind in Fig. 4 mit den entsprechenden, früher aufgenommenen Kurven zusammengestellt, die in buntem Wasserstoff bei leicht anomalem Kathodenfall und dem gleichen Druck von 2,76 Tor erhalten wurden. Die Figur zeigt, daß sowohl die beiden H_α- als auch die beiden Hg 5461-Kurven in ihrem Verlauf gut übereinstimmen, wenn der Nullpunkt für die an der Halbleiterkathode angestellten Messungen um 3 mm nach rechts verschoben wird. 3 mm ist aber gerade die Dicke des Dunkelraumes einer leicht anomalen Glimmentladung in buntem Wasserstoff von 2,76 Tor an einer Eisenkathode. Also auch optisch ergibt sich,

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **83**, 152, 1933.

daß der Dunkelraum an der Halbleiterkathode vollständig fehlt. Die Intensität H ist in Fig. 4 in willkürlichen Einheiten angegeben, die sich aus der Spaltbreite des Photometers und der benutzten Vergleichslampe ergeben.

In den anderen Gasen ergaben sich ganz die entsprechenden optischen Erscheinungen.

VI. Einfluß des Kathodenmaterials.

Von der Firma Conradty, Nürnberg, waren sechs Sorten Ozelitscheiben gleicher Abmessungen von folgenden Widerständen geliefert worden:

Nr.	Ohm	Volt	Dicke in mm
1	500	10	15
2	5 000	200	15
3	10 000	200	15
4	20 000	400	15
5	40 000	400	15
6	10 000	200	4,5

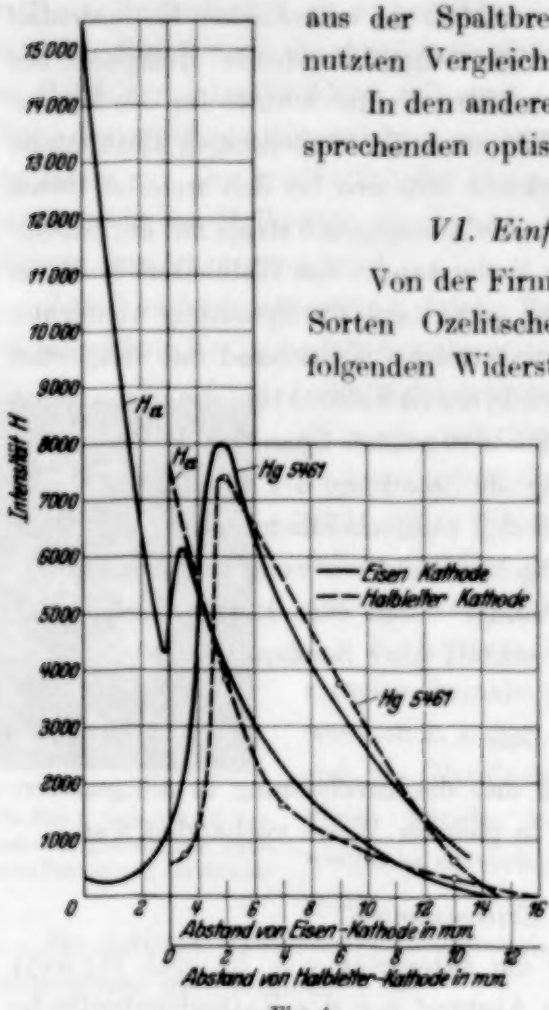

Fig. 4.
Intensitätsverlauf der Linien H_α und Hg 5461 vor einer Eisenkathode und einer Ozelitkathode.

Sie zeigten mit alleiniger Ausnahme der ersten niederohmigen Sorte und letzten dünnen Platte hohen Widerstandes sämtlich den gesuchten Effekt. Dagegen zeigten sie nicht eine ausgeprägte Zunahme des Effektes mit zunehmendem Widerstand, wie ursprünglich erwartet wurde. Es wurde anfangs vermutet, die Geschwindigkeit der aus der Kathode austretenden Elektronen und damit ihre Reichweite und die Dicke des negativen Glimmlichtes würden um so größer sein, je größer der Ohmsche Widerstand der einzelnen Proben wäre. Das war nicht der Fall. Vielleicht war die Glimmlichtdicke bei der Probe 5 etwas größer als bei der Probe 2, aber keinesfalls das Achtfache wie der Widerstand.

VII. Veränderlichkeit der Erscheinung.

Die an den verschiedenen Gasen durchgeführten, unter IV. erwähnten optischen Versuche dauerten mehrere Stunden. Bei dieser Dauereinschaltung zeigte sich eine ganz allmähliche Abnahme des Effektes. Es bildete sich

allmählich ein Dunkelraum und ein entsprechender Kathodenfall aus, und zwar anscheinend mit zunehmender Geschwindigkeit, bis die volle gewöhnliche Dunkelraumdicke zusammen mit dem vollen Kathodenfall erreicht war.

Wurde jedoch eine solche unwirksam gewordene Kathode in trockenem Sauerstoff von 0,2 Tor eingeschaltet, so schrumpfte bei starker Strombelastung der Dunkelraum etwa 20 Sek. nach dem Einschalten innerhalb weniger Sekunden auf Null zusammen, und blieb dann auch bei kleinen Strömen Null und der Kathodenfall verschwand. Die Kathode war wieder voll wirksam geworden.

Auch in anderen Gasen konnte vorübergehend die Kathode dadurch wieder wirksam gemacht werden, daß die Entladung etwa eine Minute lang mit umgekehrter Stromrichtung eingeschaltet wurde, wobei auf der Halbleiterelektrode eine Anodenglimmhaut saß. Beim Wiederherstellen der alten Stromrichtung war im ersten Augenblick kein Dunkelraum vorhanden, aber er bildete sich in diesem Falle schon nach einer Anzahl Sekunden langsam wieder aus und war nach etwa einer Minute wieder voll vorhanden.

Ferner ließ sich eine unwirksam gewordene Kathode dadurch wieder voll wirksam machen, daß sie etwa $^1/_4$ Stunde lang zwischen zwei elektrisch geheizten Kochplatten in Luft auf annähernd 900° C erhitzt wurde. Ein solcher wieder wirksam gemachter Halbleiter hatte eine Lebensdauer von 8 Stunden bei 25 mA und 2,5 Tor in buntem Wasserstoff.

VIII. Deutung der Ursache der Erscheinung.

Diese Erscheinungen führen zu folgender Deutung: Das Wirksame an einer Halbleiterkathode ist eine sehr dünne Oxydschicht hohen Widerstandes auf der Oberfläche. Ist kein Sauerstoff zugegen, so wird diese Oxydschicht langsam durch die Entladung reduziert, wenn die Schicht Kathode, langsam durch Spuren von Sauerstoff wieder oxydiert, wenn sie Anode ist. Ebenso kann sie durch Glühen in Luft oxydiert werden.

Der sehr große Widerstand dieser Oxydschicht hat eine sehr große Feldstärke in ihr zur Folge, durch welche die aus dem Innern kommenden Elektronen soweit beschleunigt werden, daß sie mit Energien von 20 bis 30 und zum Teil vielleicht noch mehr e-Volt aus der Oberfläche in das Gas austreten.

Denn die Tatsache, daß das Gas bereits unmittelbar an der Oberfläche hell leuchtet und daß keine Spur eines Dunkelraumes zu sehen ist, zwingt zu dem Schluß, daß die Elektronen beim Austritt bereits die angegebene Geschwindigkeit haben. Würden sie erst nach dem Verlassen der Kathode

beschleunigt, so müßte unter allen Umständen ein entsprechender Dunkelraum vorhanden sein. Aus der weitgehenden Ähnlichkeit der Intensitätskurven der Fig. 4 folgt, daß die Elektronen beim Verlassen des Halbleiters im wesentlichen die gleichen Geschwindigkeiten haben, wie die große Masse der Elektronen einer gewöhnlichen leicht anomalen Entladung an der Kante des Glimmlichtes. Die wenigen, an dieser Stelle bei einer gewöhnlichen Entladung vorhandenen Primärelektronen mit einer dem vollen Kathodenfall entsprechenden Geschwindigkeit werden an der Oberfläche des Halbleiters vermutlich fehlen. Aber das beeinflußt die optischen Erscheinungen kaum.

Es liegt hier also zweifellos die unseres Wissens bisher noch niemals beobachtete Tatsache vor, daß Elektronen aus einer festen Oberfläche eines festen Körpers mit Energien von 20 bis 30 Volt austreten, die sie im Innern des festen Körpers erhalten haben.

Doch stimmt diese Tatsache gut mit der von den neueren Theorien des elektrischen Durchschlages fester Körper beim Durchschlag angenommenen beträchtlichen Geschwindigkeit der Elektronen überein.

IX. Verhalten im Vakuum.

Diese Schlußfolgerung führte sofort zu dem Versuch, im Hochvakuum Elektronen aus einer solchen Halbleiterkathode zu einer unmittelbar gegenüber befindlichen Anode zu befördern.

Der Versuch mißlang.

Die Erklärung liegt auf der Hand. Es ist anzunehmen, daß die Elektronengeschwindigkeiten in der wirksamen Oxydschicht nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz verteilt sind und nur die schnellsten herauszuspritzen vermögen. Alle anderen bleiben in der Oberfläche stecken und bilden dort eine Ladung, die das Feld abschirmt. Nur wenn sie dauernd entfernt wird, können die schnellen Elektronen heraus. Das geschieht in der Gasentladung durch die ankommenden positiven Ionen, die sie neutralisieren. Damit erklärt sich auch, weshalb bei sehr geringen Drucken ein Dunkelraum erscheint. Solange keinerlei Kathodenfall und damit kein Feld vor der Kathode ist, können die positiven Ionen nur durch Diffusion zur Kathode gelangen. Auf diese Weise gelangen aber um so weniger zur Kathode und um so mehr zu den umgebenden Gefäßwänden, je weiter entfernt von der Kathode sie entstehen. Sie entstehen aber um so weiter entfernt von ihr, je größer die mittlere freie Weglänge der von der Kathode ausgehenden schnellen Elektronen, also je geringer der Druck wird. Bei Sinken des Druckes unter einen gewissen Wert genügt die zur Kathode diffundierende Anionenmenge nicht mehr zur Neutralisierung und es müssen

durch einen zusätzlichen Kathodenfall die fehlenden herbeigeschafft und dazu durch Beschleunigung der austretenden Elektronen durch den entstehenden Kathodenfall mehr positive Ionen erzeugt werden. Dieser Dunkelraum wird um so eher auftreten, je kleiner das Verhältnis der spontan austretenden zu den nicht spontan austretenden und deshalb zu neutralisierenden Elektronen ist. Damit ist er ein sicheres Kennzeichen für die beginnende Zerstörung der wirksamen Schicht.

X. Nähern der Anode.

Diese letzte Annahme läßt sich leicht prüfen. Wenn sie richtig ist, so muß ein Kathodenfall entstehen und die Spannung am Entladungsrohr steigen, wenn eine die Kathode seitlich überragende Anode ihr soweit genähert wird, daß infolge des geringen Abstandes im Zwischenraum nicht mehr genügend positive Ionen durch Stoß erzeugt werden können. Die Spannungssteigerung muß um so früher einsetzen und um so größer sein, je kleiner der Gasdruck ist.

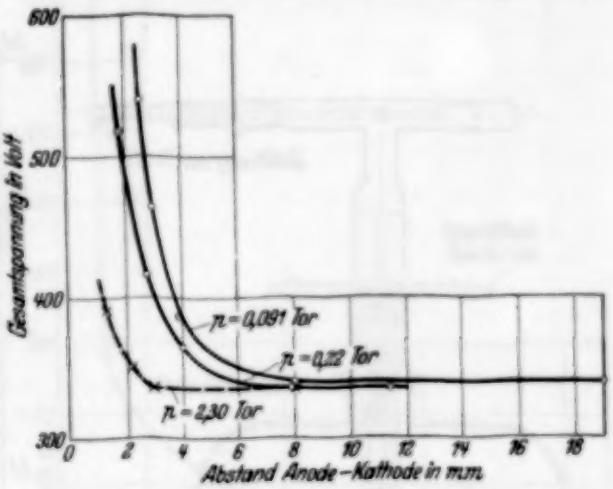

Fig. 5. Bunter Wasserstoff.
Abhängigkeit der Entladungsspannung vom Anodenabstand. Ozelitkathode, 20000 Ohm bei 400 Volt. $J = 10$ mA.

Beides wurde durch die Versuche durchaus bestätigt, wie Fig. 5 zeigt. Die Entstehung des Dunkelraumes konnte nicht deutlich beobachtet werden, weil bei dem sehr geringen Abstande, in dem die Spannungssteigerung beträchtlich wurde, der Kontrast gegen die verschwundenen helleren Teile fehlte.

XI. Gleichrichterwirkung.

In Wasserstoff von 0,1 Tor ist der Dunkelrau 1 an einer Eisenkathode bei normalem Kathodenfall 90 mm dick. Wird der Kathodenfall anomal, so schrumpft er zusammen und wird bei hochanomalem Kathodenfall von mehreren tausend Volt bei reichlich 20 mm konstant.

Wird also einer Eisenkathode eine zweite Elektrode in einer Entfernung von 10 mm gegenübergestellt und durch Umhüllung beider eine seitliche Ausbreitung der Glimmentladung verhindert, so ist selbst bei tausenden von Volt keine Entladung möglich. Ist die zweite Elektrode aber

eine Halbleiterkathode, so wird die Entladung bei Umkehrung der Stromrichtung bei 10 mm Abstand und 0,1 Tor nach Fig. 2 in keiner Weise behindert.

Also ist auf diese Weise eine hochwertige Gleichrichtung hoher Spannungen möglich und der Versuch bestätigt das. Für die technische Verwendbarkeit dieser Gleichrichtung kommt alles darauf an, ob es gelingt, Halbleiterkathoden von großer Lebensdauer auszubilden.

XII. Sondenmessungen.

Die Sondenmessungen wurden mit der in Fig. 6 wiedergegebenen Anordnung in buntem Wasserstoff durchgeführt. Die Sonde bestand aus einem

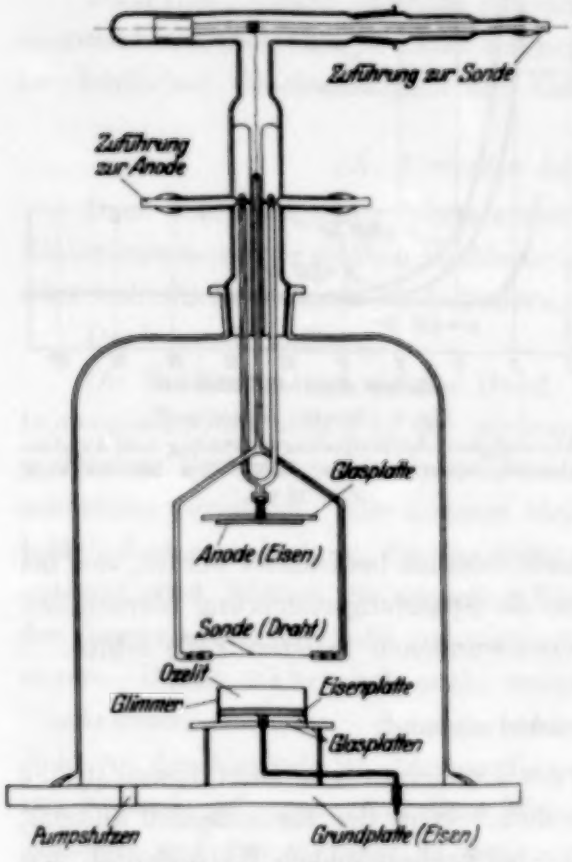

Fig. 6. Anordnung zur Sondenmessung. Sondenbügel in Wirklichkeit um 90° C gegen Anodenbügel verdreht.

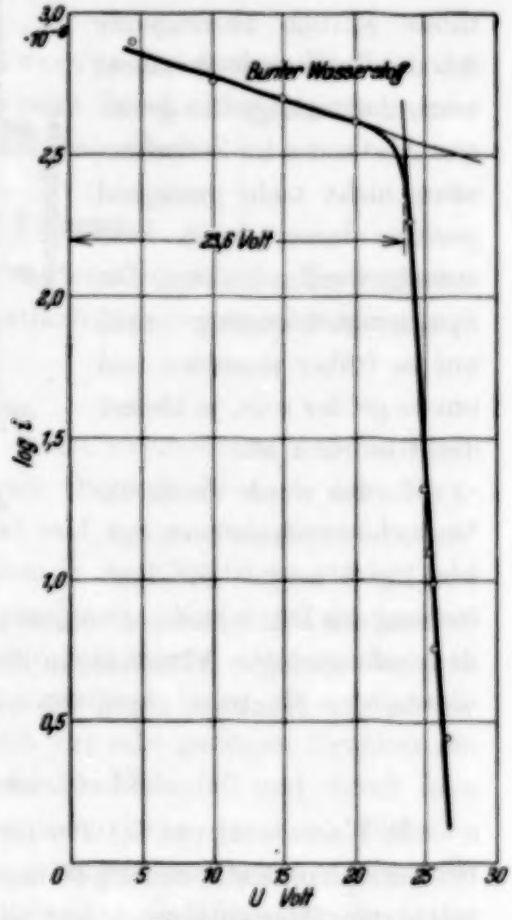

Fig. 7. Sondenmessung. Druck: $p = 2{,}50$ Tor. Sondenabstand vom Halbleiter: 32,6 mm. Bunter Wasserstoff.

horizontal, parallel zur Halbleiteroberfläche gespannten Kupferdraht, der mit Hilfe eines Glasbügels in der Höhe verstellt werden konnte.

Der Abstand Anode—Kathode betrug 57 mm, die Stromstärke der Glimmentladung stets 15 mA.

1. $p = 2{,}50$ Tor. Befand sich die Sonde im Faradayschen Dunkelraum in 32,6 m Abstand von der Kathode, so ergab sich die in Fig. 7 wiedergegebene halblogarithmische Charakteristik. Aus ihr folgt, daß am Ort der Sonde die Elektronentemperatur 1,08 e-Volt betrug und das Potential 23,6 Volt negativ gegen die Anode war. Diese Spannung setzt sich aus dem Anodenfall und dem Spannungsverlust von 3,7 Volt[1]) in der 25 mm betragenden Strecke von der Sonde bis zur Anode zusammen. Früher war unter ähnlichen Verhältnissen ein Anodenfall von 20 Volt bestimmt worden[2]). Die Messung stimmt also gut mit der früheren überein.

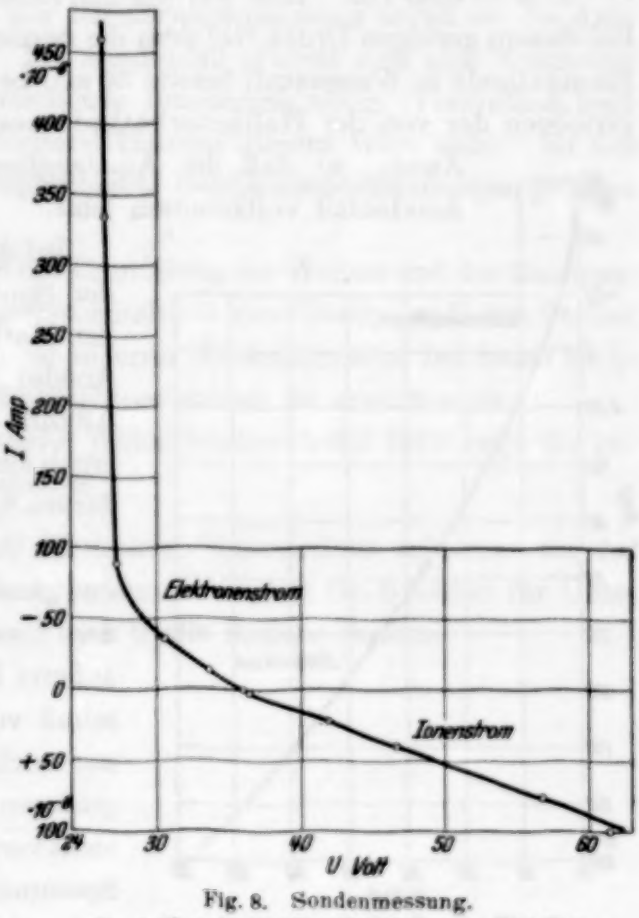

Fig. 8. Sondenmessung.
U—J-Charakteristik. Druck: $p = 2{,}50$ Tor.
Sondenabstand vom Halbleiter: 0,3 mm.
Bunter Wasserstoff.

Als nun die Sonde der Kathode bis auf 0,3 mm genähert wurde, versagte die halblogarithmische Darstellung, wie stets im negativen Glimmlicht, weil die Voraussetzung ihrer Anwendung, die einheitliche Elektronentemperatur im Glimmlicht, nicht gegeben ist. In Fig. 8 ist deshalb lediglich die gewöhnliche Strom-Spannungs-Kurve wiedergegeben. Der scharfe Anstieg des Elektronenstromes führt hier zu einem Ortspotential zwischen 26 und 27 Volt negativ gegen die Anode. Das heißt, es liegt zwischen 32,6 mm Kathodenabstand und 0,3 mm Kathodenabstand eine Spannung von 2,4 bis 3,4 Volt. Von einem Kathodenfall ist nichts zu entdecken.

[1]) Siehe A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **81**, 283, 1933.
[2]) Siehe A. Güntherschulze u. F. Keller, ebenda **81**, 799, 1933.

2. $p = 1{,}07$ Tor. Die entsprechenden Werte lauten:

Abstand Sondekathode	Potential gegen die Anode	Elektronentemperatur
20,3 mm	— 18,4 Volt	0,59 e-Volt
0,8 „	etwa — 20 „	—

3. $p = 0{,}33$ Tor. Hier werden die Erscheinungen besonders einfach. Bei diesem geringen Druck, bei dem die normale Dunkelraumdicke an einer Eisenkathode in Wasserstoff bereits 30 mm beträgt, reicht das Ionisierungsvermögen der von der Halbleiterkathode ausgehenden Elektronen bis zur Anode, so daß die Anodenglimmhaut zusammen mit dem Anodenfall vollkommen fehlt.

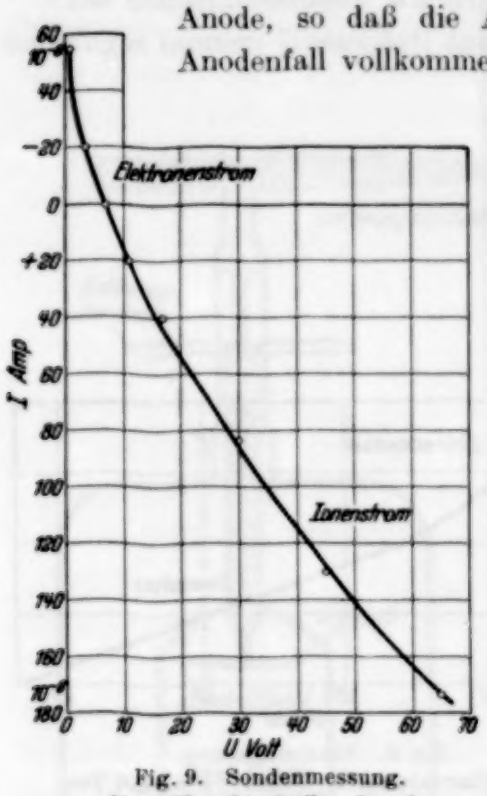

Fig. 9. Sondenmessung. U—J-Charakteristik. Druck: $p = 0{,}38$ Tor. Sondenabstand vom Halbleiter: 0,3 mm. Bunter Wasserstoff.

Infolgedessen war das Ortspotential der Sonde in 56,4 mm Abstand von der Kathode (4 mm Abstand von der Anode) gegen die Anode Null. In 0,3 mm Abstand von der Kathode ergab sich die in Fig. 9 wiedergegebene Strom-Spannungs-Kurve. Hier ist bei — 6,5 Volt der Strom der Elektronen und positiven Ionen zur Sonde gleich, der Gesamtstrom Null. Bei dem äußerst kleinen Elektronenstromüberschuß von nur $6{,}0 \cdot 10^{-5}$ Amp. waren nur noch — 1,0 Volt vorhanden. Zu größeren Strömen konnte die Kurve nicht verfolgt werden, weil sich kleinere Spannungen mit dem verwendeten Potentiometer nicht mit Sicherheit einstellen ließen.

Dieser Fall ist wohl besonders kraß: bei einem Druck, bei dem der Dunkelraum an einer Eisenkathode 30 mm dick sein würde, ist an einer Halbleiterkathode in 0,3 mm Abstand von der Kathode keinerlei Potentialdifferenz gegen die 57 mm entfernte Anode festzustellen. Es ist keine Spur eines Kathodenfalles vorhanden. Die Entladung durch die gesamte 57 mm betragende Gasstrecke geht ohne irgendeinen meßbaren Spannungsverbrauch vor sich, d. h. sie erhält die gesamte Energie, deren sie bedarf, von den aus dem Halbleiter austretenden Elektronen zugeführt. Wie groß

die Energie dieser aus dem Halbleiter austretenden Elektronen ist, läßt sich aus den Sondenmessungen nicht ablesen, weil diese Elektronen offenbar nur einen geringen Bruchteil der vor der Kathode vorhandenen Gesamtmenge der Elektronen bilden. Die ganz überwiegende Menge wird von den langsamen, durch die Stoßionisierung erzeugten Sekundärelektronen gebildet. Offenbar muß die Elektronenenergie etwas größer sein als die Ionisierungsenergie, denn bei der Ionisierungsspannung selbst ist die Ausbeute verschwindend gering. Im Anodenfall erweist sich eine Spannung von etwa 20 Volt für eine hinreichende Ionisierung nötig. Vermutlich liegt die Austrittsenergie der Halbleiterelektronen diesem Wert nahe. Es soll versucht werden, ihn durch vergleichende Reichweitebestimmungen genauer zu ermitteln.

Eine weitere Aufgabe wird die Ermittlung des Wesens und der Existenzbedingungen der dünnen Oberflächenschicht des Ozelits und das Suchen nach ähnlichen Erscheinungen bei anderen Halbleitern sein, bei denen hochisolierende, äußerst dünne Oberflächenschichten zu erwarten sind.

Das dem Ozelit sehr ähnliche Widerstandsmaterial Silit zeigt die geschilderten Erscheinungen ebenfalls.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für Überlassung der erforderlichen Apparate und Herrn Dr. Siedler für Überlassung der Edelgase, auch an dieser Stelle bestens danken.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Durchschlagspannung von extrem reinem und trockenem Wasserstoff und Sauerstoff bei Drucken von 1 bis 60 Tor und Abständen von 1 bis 35 mm und ihre Abweichung vom Paschenschen Gesetz.

Von **Hans Fricke** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1933.)

1. In extrem reinem und trockenem Wasserstoff ist das Funkenpotential bei gleichem pd, aber veränderlichem Druck und Elektrodenabstand nicht konstant, sondern hat bei Änderung des Druckes im Bereich $pd = 20$ bis 300 Tor · mm abweichend vom Paschenschen Gesetz einen Gang von 10,6%. Diese Abweichungen sind wahrscheinlich durch die vor dem Durchschlag sich ausbildende Raumladung und dadurch eintretende Feldverzerrung begründet. 2. In extrem reinem und trockenem Sauerstoff ergeben sich analog Abweichungen vom Paschenschen Gesetz von Maximal ± 5 bis 6% im Gebiet bis $pd = 60$ Tor · mm. Die durch den aktiven Sauerstoff auf den Elektroden erzeugte Oxydschicht erschwert eine genaue Messung der Durchschlagspannung bei höheren pd-Werten. 3. Das Funkenpotential von Wasserstoff liegt bei extremer Reinheit und Trockenheit des Gases um 10% tiefer als bei gewöhnlichem trockenen Wasserstoff. Bei Sauerstoff tritt bei extremer Reinheit und Trockenheit eine Erhöhung von 10% des Funkenpotentials ein. 4. Die Durchschlagspannung von Sauerstoff ist oberhalb von $pd = 57$ Tor · mm kleiner, unterhalb von $pd = 57$ Tor · mm größer als von Luft. Für Sauerstoff ist zwischen 7 und 15 Tor · mm eine starke Krümmung in der Durchschlagkurve vorhanden, die durch die Ionisierung durch positive Ionen hervorgerufen wird, welche bei der diesen pd-Werten entsprechenden Feldstärke noch hinzutritt.

Die Funkenspannung eines Gases zwischen planparallelen Elektroden ist nach Paschen[1]) bei konstanter Temperatur nur eine Funktion des Produktes vom Druck p und der Schlagweite d, d. h. nur der gesamten Gasmenge zwischen den Elektroden.

Dieses Gesetz steht im Einklang mit der Townsendschen Theorie, wonach für das Einsetzen der selbständigen Entladung die Ionisierung von Elektronen und positiven Ionen maßgebend ist. Die Ionisierungskoeffizienten α/p und β/p sind Funktionen von E/p, das $E \cdot \lambda_m$ (λ_m = mittlere freie Weglänge) proportional ist. Wird demnach der Druck und die Feldstärke im gleichen Verhältnis geändert, so wird die elektrische Wirkung je mittlere freie Weglänge die gleiche bleiben, es muß also auch α/p gleich

[1]) F. Paschen, Wiedemanns Ann. **37**, 69. 1889.

bleiben. Die Gültigkeit des Paschenschen Gesetzes ist somit ein Kriterium dafür, ob die Spannung je mittlere freie Weglänge $E \cdot \lambda_m$ bzw. E/p das Maßgebende für den Gasdurchschlag ist. Spielt dagegen der Druck, außer in Verbindung mit E/p noch eine Rolle, wie bei Anlagerungs- oder Umbildungsmöglichkeiten der Elektrizitätstrager, so wird es nicht mehr gelten.

Paschen[1]) hat die Gültigkeit durch Messungen des Funkenpotentials an planparallelen Platten erwiesen. Weiterhin haben Carr[2]) und E. Meyer[3]) das Paschensche Gesetz im Bereich kleiner pd (bis 30 Tor · mm) genau bestätigt gefunden. Bei hohen Drucken, wo viel tiefere E/p bei der Entladung vorhanden sind, sind Abweichungen vom Paschenschen Gesetz, besonders bei kleinen Schlagweiten beobachtet worden [M. Wien[4]), Hayaschi[5]), C. E. Guye[6])]. Ebenso hat Wagner[7]) systematische Abweichungen gefunden. Wagner findet das Paschensche Gesetz um so besser bestätigt, je größer die Schlagweite ist, wobei er erst von einer Schlagweite von 3,6 cm an das Gesetz streng gültig findet.

Auf Grund der von verschiedenen Seiten festgestellten Abweichungen vom Paschenschen Gesetz, schien es erwünscht, die Gültigkeit des Gesetzes in einem großen Druck- und Schlagweitenbereich zu kontrollieren, wobei auf die äußerste Reinheit und Trockenheit der untersuchten Gase Wert gelegt wurde.

Weiterhin dürften die Messungen gerade jetzt von allgemeinem Interesse sein, nachdem Rogowski[8]), um den Gasdurchschlag einwandfrei erklären zu können, die Townsendtheorie dahingehend erweitert hat, daß er die sich kurz vor dem Durchschlag ausbildende Raumladung und ihre feldverzerrende Wirkung als weiter hinzutretenden Faktor zu Hilfe genommen und an Hand von Beispielen die Richtigkeit seiner Überlegungen überzeugend dargestellt hat. Die Messungen der Funkenspannung als Funktion von pd erstreckten sich auf die beiden Molekülgase: Wasserstoff und Sauerstoff.

Versuchsanordnung.

Die benutzten Elektroden waren aus Eisen und plangeschliffen. Die Ränder waren nach dem von Rogowski angegebenen Profil[9]) abgerundet

[1]) F. Paschen, Wiedemanns Ann. **37**, 69, 1889.
[2]) W. R. Carr, Phil. Trans. **201**, 403, 1903.
[3]) E. Meyer, Ann. d. Phys. **58**, 297, 1919.
[4]) M. Wien, ebenda **29**, 679, 1909.
[5]) F. Hayaschi, ebenda **45**, 431, 1914.
[6]) C. E. Guye u. C. Stancescu, Arch. de Genève **43**, 131, 1917.
[7]) H. Wagner, Journ. de phys. **6**, 615, 1907.
[8]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **25**, 551, 1931.
[9]) W. Rogowski u. H. Rengier, ebenda **16**, 73, 1926.

und poliert. Die Elektroden hatten einen Durchmesser von 85 mm, um auch bei großen Schlagweiten noch ein homogenes Feld zu gewährleisten.

Bei der ersten Anordnung lag die untere Elektrode auf einem Glaskörper und durch einen verstellbaren Fuß genau horizontal einstellbar auf einer schmiedeeisernen Grundplatte, auf der der Rezipient mit außen herumgegossenen Klebwachs abgedichtet war. Die obere Elektrode war freihängend angeordnet und konnte durch einen gleich schweren, als Gegengewicht dienenden Eisenzylinder mittels einer Magnetspule gehoben und gesenkt werden[1]). Ein Radiumpräparat im Rezipienten diente zur Aufhebung der Funkenverzögerung. Außerdem befand sich im Rezipienten selbst eine Schale mit P_2O_5, da dieses außerdem noch die Eigenschaft hat, in Wasserstoff die letzten Spuren von Sauerstoff und in Sauerstoff die letzten Spuren von Wasserstoff zu beseitigen, wenn längere Zeit eine Glimmentladung durch das Gas geschickt wird[2]). Der Elektrodenabstand wurde mit dem Kathetometer gemessen, der Druck mit dem von Redenschen Kenometer bestimmt.

Mit dieser Anordnung wurden bei einem gemessenen Bereich von 1,0 bis 50 Tor Druck und 1 mm bis 30 mm Schlagweite Abweichungen vom Paschenschen Gesetz bis zu 15% gemessen.

Jedoch bestanden berechtigte Zweifel, ob die Unterschiede der Funkenpotentiale für gleiche pd nicht auf anderweitige Fehler zurückzuführen waren.

Die Fehlerquellen waren:

1. Das Kathetometer gestattete allerhöchstens Ablesungen auf 0,1 mm genau, das sind bei 3 mm Elektrodenabstand 3,3%.

2. Mit dem Kenometer konnte nur bis auf 5% genau gemessen werden.

3. Die freihängende Elektrode behielt bei dem Heben und Senken nicht immer ihre horizontale Lage, wodurch die Homogenität des Feldes geändert wurde. Damit wird die Funkenspannung herauf- oder herabgesetzt, je nachdem, ob die Ausgangsfeldstärke groß oder klein ist.

Wenngleich die bei der ersten Versuchsanordnung auftretenden Meßfehler nicht die beobachteten Abweichungen vom Paschenschen Gesetz ausmachten, wurde, um alle etwaigen Zweifel an der Richtigkeit der gemessenen Abweichungen zu zerstreuen, eine zweite Versuchsanordnung benutzt, die die Fehlerquellen unter 1 und 3 auf einen Bruchteil eines Prozentes herabdrückte.

---

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **81**, 529, 1933, Fig. 1.
[2]) Ebenda.

Die Anordnung ist aus Fig. 1 und 2 ersichtlich. Den verstellbaren Elektrodenhalter mit Drehschliff zeigt Fig. 1. Der Zapfen der oberen Elektrode kann in dem Präzisionsgewinde von 1 mm Steigung gedreht und damit die Elektrode gehoben und gesenkt werden. Die Drehung des Zapfens im Vakuum geschieht mit Hilfe des zwischen den beiden Bronzehülsen eingekitteten Drehschliffes. Als Mitnehmer beim Drehen dient der Führungs-

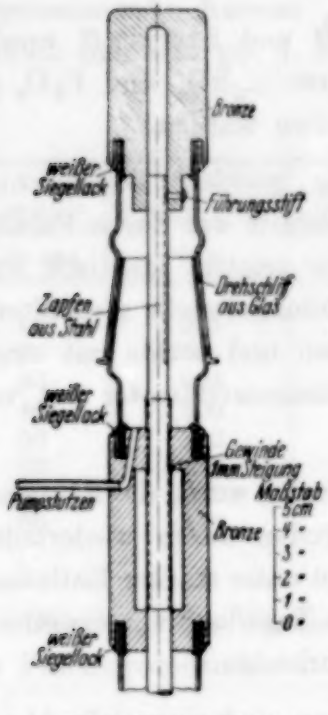

Fig. 1. Verstellbarer Elektrodenhalter mit Drehschliff.

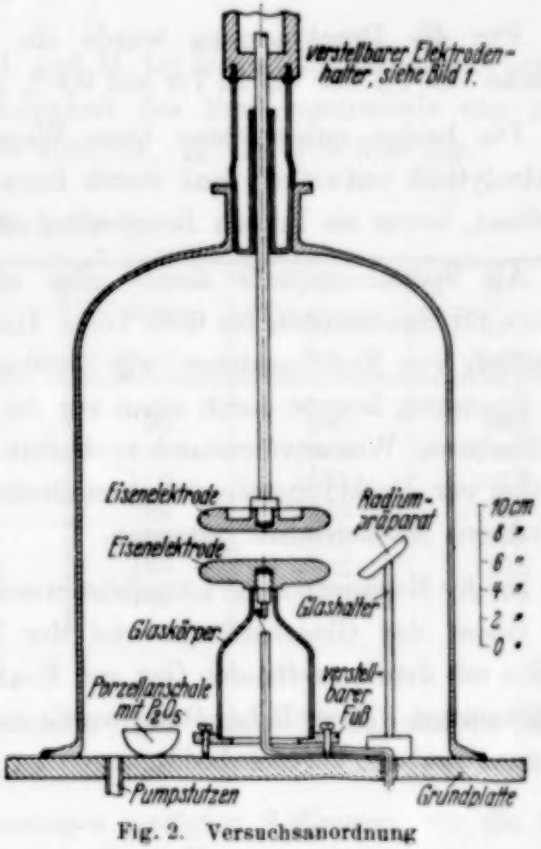

Fig. 2. Versuchsanordnung

stift, der genau in die Nut des Zapfens paßt. Mit dem Feingewinde ließ sich der Abstand auf 0,01 mm genau einstellen. Der obere Pumpstutzen diente zum Evakuieren des oberen, durch das Gewinde gut abgeschlossenen Volumens.

Die untere Elektrode (Fig. 2) ruhte auf einem Glaskörper, der selbst auf einem, durch drei Schrauben verstellbaren Fuß stand. Um die Elektroden genau parallel einzustellen, wurde durch den verstellbaren Fuß die untere Elektrode so in ihrer Lage verstellt, bis die beiden Elektroden sich nach der Lichtspaltmethode genau in ihrem mittleren Teil berührten. Diese Einstellung ist langwierig, aber genau. Die Parallelität konnte auf 0,02 mm

eingestellt werden. Eingestellt wurde bei den Messungen immer auf ganze Millimeter (= einer vollen Umdrehung der Spindel im Präzisionsgewinde), so daß die einmal eingestellte Parallelität immer dieselbe blieb. In einem Glashalter befand sich das Radiumpräparat zum Aufheben der Funkenverzögerung. In dem mit Klebwachs abgedichteten Rezipienten befand sich noch eine Porzellanschale mit P_2O_5 zur extremen Trocknung und Reinigung des benutzten Gases.

Für die Druckmessung wurde ein Mac Leod hergestellt, welches Drucke von 0,1 Tor bis 22 Tor auf 0,5% genau zu messen gestattete.

Die beiden untersuchten Gase Wasserstoff und Sauerstoff wurden elektrolytisch entwickelt und durch konzentrierte H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet, bevor sie in den Rezipienten eingelassen wurden.

Als Spannungsquelle diente eine einseitig geerdete Gleichrichteranlage für Spannungen bis 6000 Volt. Die Welligkeit war durch Parallelschaltung von Kondensatoren, wie Oszillogramme zeigten, praktisch Null. Die Spannung konnte durch einen vor die Entladungsstrecke geschalteten regulierbaren Wasserwiderstand verändert werden und wurde mit einem parallel zur Entladungsstrecke geschalteten Präzisionsvoltmeter mit verschiedenen Meßbereichen gemessen.

Da der Rezipient nicht ausgeheizt werden konnte, wurde die Reinigung des Gases, der Glasoberfläche und der Elektroden durch wiederholtes Spülen mit dem betreffenden Gas und Evakuieren unter starker Entladung vorgenommen. Diese Behandlung wurde mehrere Tage lang vorgenommen, um ganz saubere Versuchsbedingungen zu gewährleisten.

Kontrollmessungen.

Die größte Sorgfalt wurde auf extreme Reinheit und Trockenheit des Gases und Sauberkeit der Elektroden gelegt. Nachdem Gas von bestimmtem Druck eingelassen war, wurde das Gas einer Dauerentladung von 2 Stunden mit 40 bis 50 mA unterworfen, wodurch hochgradige Trocknung und Reinigung des Gases erzielt wurde. Zwischen der Dauerentladung und dem Versuch wurde 12 Stunden gewartet, um die Sättigung der Elektroden mit der dem Druck entsprechenden Gasmenge zu gewährleisten. Das Funkenpotential wurde dann bei konstantem Druck als Funktion der Schlagweite aufgenommen und zwar um ganze Millimeter von 1 bis 35 mm. Nach jeder solchen Versuchsreihe wurde der Rezipient wieder evakuiert und hierauf genau so verfahren wie vorher.

Die Konstanz des Funkenpotentials erwies sich als sehr gut. Für $p = 6{,}90$ Tor und $d = 10$ mm; Sauerstoff wurde gemessen.

$U =$	853 Volt	853 Volt	Mittelwert 854 Volt.
	855 „	855 „	
	852 „	854 „	
	855 „	855 „	

Die an verschiedenen Tagen I. und II. bei angenähert gleichen Drucken aufgenommenen Kurven „Abhängigkeit des Funkenpotentials von pd" deckten sich sehr gut I. bei $p = 6{,}80$ Tor, II. bei $p = 6{,}90$ Tor.

Tabelle 1.

pd	I.	II.	pd	I.	II.
Tor · mm	U Volt	U Volt	Tor · mm	U Volt	U Volt
10	535	532	90	965	968
20	604	598	100	1020	1029
30	644	644	110	1072	1072
40	690	693	120	1122	1125
50	742	748	130	1172	1175
60	797	804	140	1222	1228
70	853	858	150	1270	1275
80	912	915			

Die Größe des Wasserwiderstandes hatte keinen Einfluß auf die Höhe des Funkenpotentials.

Als Zeit zwischen zwei Messungen genügten 2 Minuten, um die tatsächlichen Entladungsverhältnisse zwischen und an den Elektroden wieder zu erhalten.

Um konstante und reproduzierbare Werte des Funkenpotentials zu erhalten, mußte das Gas nach jeder Versuchsreihe erneuert werden. Die durch Verunreinigung der Elektroden nach längerer Zeit auftretende Erhöhung des Funkenpotentials, wie sie z. B. E. Meyer fand, konnte nicht festgestellt werden. Sicherlich liegt das daran, daß bei den Versuchen nur extrem reine Gase verwendet wurden, während E. Meyer Luft untersuchte, und gerade bei Luft der enthaltene Stickstoff im aktiven Zustande die Elektroden nitriert und dadurch das Funkenpotential heraufgesetzt wird. Dies ist auch der Grund, weswegen die Versuche nicht auch auf Stickstoff ausgedehnt wurden.

Tabelle 2.

Extrem reiner und trockener Wasserstoff.

pd Tor · mm	1,35 Tor U Volt	2,59 Tor U Volt	3,94 Tor U Volt	5,20 Tor U Volt	7,50 Tor U Volt	10,45 Tor U Volt	16,00 Tor U Volt	21,30 Tor U Volt	30,90 Tor U Volt	46,00 Tor U Volt	62,80 Tor U Volt
12	298	293	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	294	290	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	297	293	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	303	298	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	310	306	300	297	—	—	—	—	—	—	—
22	320	316	308	305	300	—	—	—	—	—	—
24	331	326	317	314	307	—	—	—	—	—	—
26	341	337	328	323	313	—	—	—	—	—	—
28	352	347	337	332	321	—	—	—	—	—	—
30	363	358	347	343	331	331	—	—	—	—	—
32	373	369	360	353	343	342	—	—	—	—	—
34	384	380	370	363	353	353	345	—	—	—	—
36	395	390	381	373	364	364	347	—	—	—	—
38	405	398	391	383	374	374	357	—	—	—	—
40	416	408	402	393	385	385	365	370	—	—	—
45	443	433	427	417	407	408	390	393	—	—	—
50	470	454	448	439	429	429	410	413	—	—	—
55	—	474	468	457	450	450	430	433	—	—	—
60	—	492	487	475	468	469	455	452	—	—	—
65	—	512	505	494	487	485	475	470	—	—	—
70	—	530	522	512	505	503	490	488	—	—	—

75	—	547	539	528	520	520	510	505	—	—	—
80	—	565	557	545	540	537	527	523	510	—	—
85	—	583	575	562	557	554	544	540	525	—	—
90	—	—	592	579	572	570	560	555	540	—	—
95	—	—	610	595	590	585	575	572	560	—	—
100	—	—	627	612	607	600	590	587	575	555	—
110	—	—	660	643	640	630	620	620	610	590	—
120	—	—	695	677	672	660	650	650	640	620	—
130	—	—	730	707	705	690	682	680	670	650	—
140	—	—	763	740	736	720	712	708	700	680	—
150	—	—	—	773	767	747	742	738	730	710	700
160	—	—	—	805	797	777	772	765	765	740	730
170	—	—	—	838	830	805	800	795	795	770	760
180	—	—	—	870	860	833	830	823	825	800	790
190	—	—	—	902	890	862	860	850	850	830	820
200	—	—	—	—	920	890	890	880	880	860	850
210	—	—	—	—	950	920	920	908	910	890	880
220	—	—	—	—	982	945	945	935	935	920	910
230	—	—	—	—	1012	975	975	963	965	950	940
240	—	—	—	—	1042	1000	1000	990	995	975	970
250	—	—	—	—	1072	1025	1030	1017	1020	1005	1000
260	—	—	—	—	1102	1053	1055	1045	1045	1030	1030
270	—	—	—	—	—	1078	1085	1070	1070	1055	1055
280	—	—	—	—	—	1105	1110	1095	1100	1085	1085
290	—	—	—	—	—	1130	1135	1124	1125	1110	1110
300	—	—	—	—	—	1155	1160	1145	1150	1135	1140

Versuchsergebnisse.

a) Extrem reiner und trockener Wasserstoff. Es wurde die Abhängigkeit des Funkenpotentials als Funktion von pd für Drucke von 1,35 bis 62,8 Tor und Schlagweiten von 1 bis 35 mm bestimmt. Die Temperatur lag bei den Messungen zwischen 20 und 22° C.

Die Beobachtungswerte lagen bei den einzelnen Kurven erstaunlich gut, ein Zeichen für die Ausschaltung jeglicher Meßfehler. Aus den einzelnen Kurven für jeweils konstanten Druck und veränderlichen Elektrodenabstand wurden die Werte für gleiches pd entnommen und sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

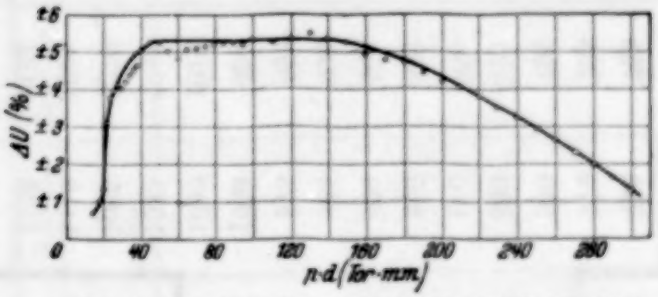

Fig. 3. Extrem reiner und trockener Wasserstoff. Die prozentuale Abweichung ΔU vom Mittelwert des Funkenpotentiales als Funktion von pd Tor · mm.

Tabelle 2 zeigt, daß in dem untersuchten Schlagweiten- und Druckbereich das Paschensche Gesetz nicht gültig ist, auch nicht für kleines pd bis 30 Tor · mm, wie Carr gefunden hat. Da der Unterschied bei zwei nicht zu weit voneinanderliegenden Drucken nicht groß ist, bestand anfangs die Neigung, die Abweichungen als Meß- bzw. Beobachtungsfehler hinzustellen, weshalb die Versuche auf einen großen Druck- und Schlagweiten bereich ausgedehnt und durch die zweite Versuchsanordnung die Meßfehler auf ein Mindestmaß herabgedrückt wurden.

Die aus der Tabelle 2 entnommenen tiefsten und höchsten Funkenpotentiale (eingerahmte Zahlen), als Funktion von pd dargestellt, ergeben einzelne Kurvenstücke. Die beiden Einhüllenden der unteren und oberen Kurvenstücke sind in Tabelle 3 zusammengestellt (U_{Hoch} und U_{Tief}), ebenso die daraus berechneten mittleren Funkenpotentiale:

$$U_{\text{mittel}} = \frac{U_{\text{Hoch}} + U_{\text{Tief}}}{2} \text{ (Volt)}.$$

Ferner enthält Tabelle 3 die prozentualen Abweichungen vom Mittelwert:

$$\Delta U = \pm \frac{U_{\text{mittel}}}{\frac{U_{\text{Hoch}} - U_{\text{Tief}}}{2}} = \pm \frac{U_{\text{Hoch}} + U_{\text{Tief}}}{U_{\text{Hoch}} - U_{\text{Tief}}} \cdot 100\ (\%).$$

Tabelle 3. Wasserstoff.

pd Tor · mm	U_{Hoch} Volt	U_{Tief} Volt	U_{mittel} Volt	$U\,\Delta$ %	pd Tor · mm	U_{Hoch} Volt	U_{Tief} Volt	U_{mittel} Volt	$U\,\Delta$ %
14	294	290	292	± 0,685	90	600	541	571	± 5,26
16	297	293	295	± 0,68	95	616	556	586	± 5,21
18	303	298	300	± 1,00	100	633	570	602	± 5,32
20	310	298	304	± 1,315	110	663	597	630	± 5,24
22	320	300	310	± 3,10	120	693	623	658	± 5,32
24	331	307	319	± 3,76	130	723	648	685	± 5,48
26	341	315	328	± 3,96	140	753	677	715	± 5,32
28	352	325	339	± 4,13	150	782	705	744	± 5,24
30	363	335	349	± 4,02	160	810	734	772	± 4,92
32	373	343	358	± 4,19	170	838	762	800	± 4,75
34	384	351	367	± 4,37	180	867	790	829	± 4,71
36	395	361	378	± 4,50	190	895	820	858	± 4,43
38	405	370	388	± 4,63	200	924	850	887	± 4,17
40	416	377	397	± 5,03	210	951	878	915	± 4,05
45	442	398	420	± 5,23	220	978	907	943	± 3,82
50	463	417	440	± 5,22	230	1004	937	971	± 3,50
55	481	436	459	± 5,02	240	1030	967	999	± 3,20
60	498	453	476	± 4,84	250	1055	994	1024	± 2,93
65	517	468	493	± 5,07	260	1080	1023	1051	± 2,66
70	535	484	510	± 5,10	270	1103	1052	1077	± 2,32
75	553	498	525	± 5,14	280	1125	1082	1104	± 1,99
80	569	513	541	± 5,17	290	1148	1110	1129	± 1,68
85	585	527	556	± 5,22					

Fig. 3 zeigt die prozentuale Abweichung als Funktion von pd. ΔU ist unterhalb von $pd = 20$ vernachlässigbar, steigt dann schroff an und erreicht bei $pd = 50$ einen höchsten Wert von $\pm 5{,}3\%$. ΔU bleibt dann bis $pd = 150$ konstant und fällt bei größerem pd ab, um bei $pd = 300$ wieder vernachlässigbar zu werden.

Da oberhalb $pd = 300$ die Abweichungen klein sind, zeigt Tabelle 4 nur die Mittelwerte des Funkenpotentials bis $pd = 1900$.

Tabelle 4. Wasserstoff.

pd Tor · mm	U_{mittel} Volt	pd Tor · mm	U_{mittel} Volt	pd Tor · mm	U_{mittel} Volt	pd Tor · mm	U_{mittel} Volt
100	602	450	1545	800	2370	1300	3490
150	744	500	1675	850	2490	1400	3710
200	887	550	1795	900	2600	1500	3920
250	1024	600	1910	950	2720	1600	4140
300	1150	650	2030	1000	2830	1700	4330
350	1275	700	2150	1100	3060	1800	4550
400	1415	750	2270	1200	3270	1900	4750

Die Abweichungen vom Paschenschen Gesetz in dem untersuchten Druck- und Schlagweitenbereich sind für Wasserstoff im Gebiet von

pd = 20 bis 300 Tor · mm vorhanden. Oberhalb von pd = 300 bis 1900 Tor · mm ist das Paschensche Gesetz für den untersuchten Druck- und Schlagweitenbereich gültig.

Es fragt sich nun, woher die Abweichungen vom Paschenschen Gesetz kommen. Die Meßfehler und Beobachtungsfehler können die Unterschiede nicht hervorrufen, wie vorher mitgeteilt wurde. Die Bildung negativer Ionen durch Anlagerung freier Elektronen an neutrale Gasmoleküle kommt bei kleinen und mittleren pd-Werten nicht in Frage. Sie ist erst bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten merklich: z. B. ist[1]) die Anlagerungswahrscheinlichkeit ξ für Elektronen von 0,1 VEl in H_2 kleiner als 10^{-9}, d. h. ein Elektron muß mehr als 10^9 Zusammenstöße erlitten haben, ehe es angelagert wird.

Die Rekombination von positiven Ionen und negativen Ionen dürfte auch nicht in Frage kommen. Außerdem ist das Zahlenmaterial so spärlich und die wenigen Werte lassen sich nicht ohne weiteres auf andere Drucke umrechnen, so daß es hoffnungslos ist, exakte Folgerungen zu ziehen.

Es bleibt somit noch der Weg, die Abweichungen nach Rogowski durch Raumladung und Feldverzerrung zu erklären. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß der Verlauf der Ionisierungsfunktionen α/p und β/p nur mit Vorsicht als richtig angenommen werden kann.

Die sich beim Durchschlag ausbildende Raumladung ruft eine Feldverzerrung hervor. Diese Feldverzerrung, die einem Zusammenschnüren des Feldbereiches gleichkommt, ergibt je nach der Art der Krümmung der Ionisierungsfunktion α/p in dem betrachteten Feldstärkenbereich E/p eine Änderung des Funkenpotentials bei gleichem pd, aber veränderlichem p und d. Bei großem E/p, wie sie bei kleinem pd bis 20 Tor · mm auftritt, ist infolge der schwachen Krümmung der α/p-Kurve die Abweichung vom Paschenschen Gesetz geringfügig. Zwischen 20 Tor · mm und 150 Tor · mm ist der Effekt am größten.

Bei größeren pd-Werten werden die Abweichungen immer kleiner, wie Fig. 3 zeigt, um von pd 300 Tor · mm an vernachlässigbar klein zu werden. Der Grund liegt darin, daß die Anlagerungswahrscheinlichkeit und der Rekombinationseffekt, die beide entgegengesetzte Wirkung hervorrufen, den ersten Effekt langsam aufheben.

Exakte Folgerungen können noch nicht gezogen werden, da der Durchschlag in verdünnten Gasen aus Mangel an geeigneten Versuchswerten der Grundelemente noch nicht restlos geklärt ist.

---

[1]) O. Klemperer, Einführung in die Elektronik, 1933, S. 278.

b) Extrem reiner und trockener Sauerstoff. Da der Sauerstoff die unangenehme Eigenschaft hat, im aktiven Zustande eine Oxydation der Eisenelektroden hervorzurufen, wurden die Elektroden platiniert. Zu diesem Zwecke wurden sie erst elektrolytisch verkupfert und nachher elektrolytisch verplatiniert. Jedoch trat auch bei diesen platinierten Elektroden eine Oxydation des Platinüberzuges ein. Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten Werte des Funkenpotentials wurden sowohl an Eisenelektroden, als auch an platinierten Eisenelektroden bestimmt und stimmen gut miteinander überein.

Untersucht wurde wieder der Schlagweitenbereich von 1 bis 35 mm und der Druckbereich von 0,80 bis 47,3 Tor.

Tabelle 5. Sauerstoff.

pd	0,80 Tor	1,40 Tor	3,02 Tor	4,94 Tor	6,90 Tor	10,60 Tor	18,95 Tor	20,9 Tor
Tor · mm	U Volt	U Volt	U Volt	U Volt	U Volt	U Volt	U Volt	U Volt
4	440	440	440	—	—	—	—	—
6	462	457	455	—	—	—	—	—
8	505	497	486	497	—	—	—	—
10	538	530	526	526	—	—	—	—
12	565	553	545	550	550	—	—	—
14	580	568	557	568	564	570	—	—
16	592	580	564	578	577	585	—	—
18	600	588	570	587	587	600	—	—
20	608	596	578	594	598	615	625	—
22	616	602	587	604	608	625	635	—
24	625	610	595	613	616	634	645	—
26	635	618	603	623	625	642	660	—
28	644	629	613	632	634	650	668	—
30	653	640	622	642	644	660	675	690
32	—	652	632	651	654	666	683	698
34	—	663	643	662	664	674	692	706
36	—	675	654	672	673	682	700	714
38	—	686	666	682	682	692	707	722
40	—	697	677	692	693	704	715	730
45	—	726	706	717	720	728	735	750
50	—	754	737	743	748	753	755	770
55	—	—	766	770	776	780	780	795
60	—	—	795	800	804	805	810	820

Tabelle 5 zeigt, daß bis $pd = 60$ mm Tor das Paschensche Gesetz nicht gültig ist. Für höhere pd-Werte sind Abweichungen vom Paschenschen Gesetz wohl vorhanden, doch ergaben die Messungen unregelmäßig liegende Werte für das Funkenpotential bei gleichem pd, aber veränderlichem Druck und veränderlichem Elektrodenabstand, an deren Realität wahr-

scheinlich infolge der wachsenden Oxydschicht gezweifelt werden kann. Für die höheren pd-Werte sind daher nur die mittleren Funkenpotentiale in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6. Sauerstoff.

pd Tor · mm	U_{mittel} Volt	pd Tor · mm	U_{mittel} Volt	pd Tor · mm	U_{mittel} Volt	pd Tor · mm	U_{mittel} Volt
4	440	32	662	90	971	700	3620
6	455	34	672	95	998	750	3800
8	490	36	681	100	1024	800	3990
10	529	38	691	150	1282	850	4180
12	550	40	701	200	1475	900	4350
14	565	45	726	250	1760	950	4520
16	577	50	750	300	1985	1000	4700
18	586	55	775	350	2200	1050	4870
20	598	60	806	400	2420	1100	5040
22	610	65	833	450	2620	1150	5200
24	623	70	861	500	2830	1200	5380
26	635	75	885	550	3030	1250	5560
28	644	80	918	600	3230	1300	5720
30	653	85	946	650	3420	1350	5900

Interessant ist, daß in dem pd-Bereich, wo sich das Paschensche Gesetz als nicht gültig erweist, bei gleichem pd, aber kleiner werdendem Druck und größer werdendem Abstand das Funkenpotential nicht immer kleiner wird wie bei Wasserstoff, sondern daß ein Minimum bei 3,03 Tor vorhanden ist und für Drucke $p \gtrless 3{,}0$ Tor das Funkenpotential ansteigt. Die Abweichungen betragen maximal etwa $\pm$ 5 bis 6%.

Die Durchschlagspannung von Wasserstoff, Sauerstoff und Luft als Funktion von pd Tor · mm.

Fig. 4 und 5 zeigen die Abhängigkeit der Durchschlagspannung bei kleinem und mittlerem pd. Die Werte für Luft sind den Messungen von E. Meyer[1]) entnommen.

Die Werte für H_2 liegen unterhalb von $pd = 100$ Tor · mm höher als die bisher gemessenen. Oberhalb von $pd = 100$ Tor · mm dagegen liegen sie um etwa 20% tiefer. Dies liegt daran, daß bei den Messungen extrem reiner und trockener Wasserstoff benutzt wurde. Wie sehr sich das Funkenpotential mit der Reinheit und Trockenheit des Wasserstoffes ändert, erkennt man daraus, daß beim Einlassen des üblichen ge-

[1]) E. Meyer, Ann. d. Phys. **58**, 297, 1919.

trockneten Wasserstoffes die Durchschlagspannung bei einem bestimmten Druck erst hoch liegt, dann mit zunehmender Trocknung um etwa 10%

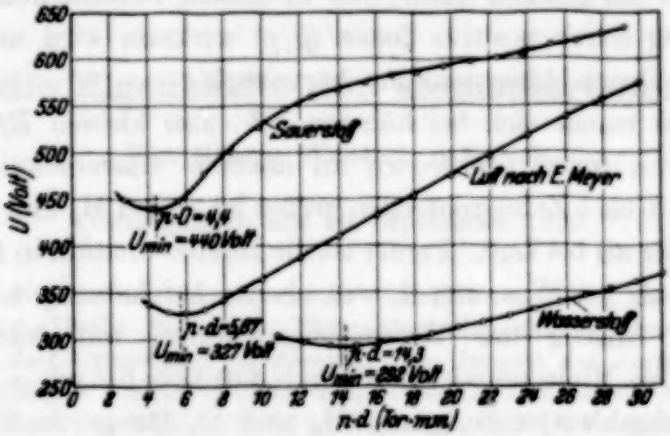

Fig. 4. Das Funkenpotential als Funktion von pd Tor · mm. Kleines pd.

sinkt, um bei völliger Reinheit wieder um etwa 1 bis 2% anzusteigen. Als Minimumpotential ergab sich 292 Volt bei $pd = 14{,}3$ Tor · mm.

Bei Sauerstoff erhöhte sich durch sorgfältige Trocknung das Funkenpotential um 10%.

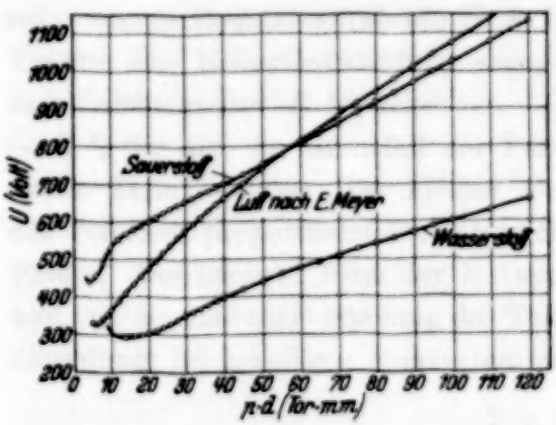

Fig. 5. Das Funkenpotential als Funktion von pd Tor · mm. Mittleres pd.

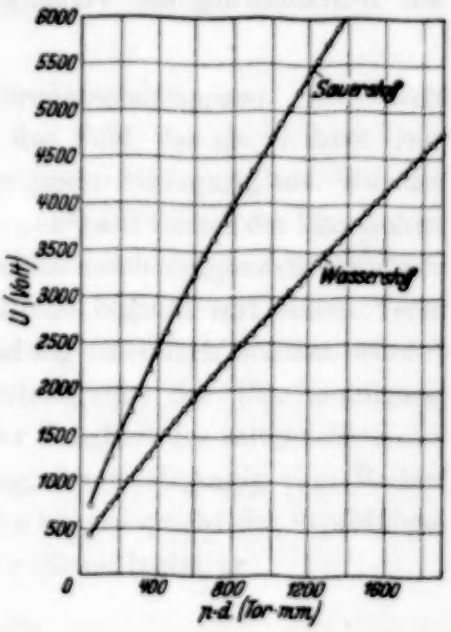

Fig. 6. Das Funkenpotential als Funktion von pd Tor · mm. Großes pd.

Der Verlauf der Durchschlagspannung von O_2 als Funktion von pd ist interessant. Für $pd < 57$ Tor · mm liegt sie höher als für Luft, dagegen für $pd > 57$ Tor · mm tiefer. Dies liegt daran, daß α/p bei großem E/p

in Luft größer als in O_2 ist, während für kleine E/p-Werte das Umgekehrte der Fall ist. Die starke Krümmung in der Kurve für O_2 zwischen 15 und 7 Tor · mm ist ein Zeichen dafür, daß in diesem Bereich hoher Feldstärke die Ionisierung durch positive Ionen (β/p) wirksam wird und das starke Abfallen der Durchschlagspannung hervorruft.

Außerdem macht sich bei höheren pd-, also kleinen E/p-Werten die Anlagerung von freien Elektronen an neutrale Gasmoleküle bemerkbar, die bei O_2 um 4 bis 5 Zehnerpotenzen größer ist als bei H_2 und um 2 Zehnerpotenzen größer als bei Luft. Ferner ist die Rekombination in Sauerstoff um vieles größer als bei Wasserstoff, was ebenso bei hohen pd-Werten einen schleichenden Anstieg der Durchschlagspannung mit wachsendem pd verursacht. Das Minimumpotential ergab 440 Volt bei $pd = 4{,}4$ Tor · mm.

Die Durchschlagspannung von H_2 und O_2 für große Werte von pd zeigt Fig. 6.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze bin ich für das jederzeit fördernde Interesse zu großem Danke verpflichtet. Gleichzeitig danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Gewährung der Mittel zur Durchführung der Versuche.

Über die Eigenkräfte der Elementarteilchen. I.

Von **Gregor Wentzel** in Zürich.

(Eingegangen am 29. September 1933.)

Auf Grund der Quantenelektrodynamik von Dirac, Fock und Podolsky[1]) wird das Maxwellsche Feld eines Elementarteilchens über dessen vierdimensionale Raum-Zeit-Umgebung fortgesetzt. Im Innern des vom Teilchen ausgehenden Lichtkegels verhält sich das Feld wesentlich anders als außen. Speziell für den klassischen Grenzfall ($\hbar = 0$) wird gezeigt, daß die Feldstärken am Weltpunkt des Teilchens *endliche* Grenzwerte annehmen, falls man den Aufpunkt aus einer zeitartigen Richtung auf das Teilchen zugehen läßt. Es ist daher möglich, die Eigenkraft eines ausdehnungslosen Teilchens so zu definieren, daß dieses keinen elektromagnetischen Trägheitswiderstand, sondern nur eine Strahlungsdämpfung erfährt. Bei der Berechnung der Strahlungsdämpfung auf Grund der relativistischen Wellenmechanik stellen sich Schwierigkeiten ein, welche in der „Zitterbewegung" des Diracschen Elektrons ihren Ursprung haben.

§ 1. Elektromagnetische Trägheit und Strahlungsdämpfung. Elektrisch geladene Teilchen üben bekanntlich durch das Feld, das sie in ihrer Umgebung erzeugen, eine Rückwirkung auf ihre eigene Bewegung aus. Für die resultierende Reaktionskraft hat H. A. Lorentz[2]) auf Grund der klassischen Theorie eine Reihenentwicklung angegeben, die nach steigenden Potenzen des Teilchenradius R fortschreitet. Die Reihe beginnt mit einem Term $\sim R^{-1}$, der also im Grenzfall der Punktladung unendlich werden würde; dieser Term, welcher (bei kleiner Geschwindigkeit) der Beschleunigung des Teilchens proportional ist, entspricht der Trägheit des mitgenommenen Feldes. Der nächste Term der Entwicklung, der unabhängig vom Radius und von der Ladungsverteilung des Teilchens ist, entspricht der Strahlungsdämpfung; im jeweiligen Ruhsystem des Teilchens lautet er:

$$\mathfrak{K}_1 = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{\mathrm{d}^3\mathfrak{x}_1}{\mathrm{d}t^3} \tag{1}$$

[1]) P. A. M. Dirac, V. A. Fock u. Boris Podolsky, Physik. ZS. d. Sowjetunion **2**, 468, 1932. Im folgenden zitieren wir diese Arbeit sowie die Namen ihrer Autoren als „D. F. P.".

[2]) Vgl. H. A. Lorentz, The Theory of Electrons. Leipzig, Teubner, 1916, Ziff. 27 und 37, Note 18.

(e = Ladung in gewöhnlichen, nicht Heavisideschen Einheiten, $\mathfrak{x}_1$ = Ortsvektor des Teilchenschwerpunktes, c = Vakuumlichtgeschwindigkeit). Die höheren Entwicklungsglieder sind für ein „kleines" Teilchen belanglos. Diese klassische Beschreibung der Eigenkräfte kann im Prinzip auch in der Quantentheorie nachgeahmt werden, wenn man die Annahme einer endlichen Ausdehnung der Teilchen in Kauf nehmen will.

Es bedarf keiner Erläuterung, daß es befriedigender wäre, ein „Elementarteilchen" von vornherein *ausdehnungslos* zu setzen. Um ihm trotzdem eine *endliche Trägheit* zu geben, hat man sich allgemein so geholfen, daß man in der Bewegungsgleichung des Teilchens seine unendlich große elektromagnetische Trägheitskraft, unter Beiseitestellung mathematischer Bedenken, formal einfach gestrichen hat; neben der durch die „mechanische" Masse bestimmten endlichen Trägheitskraft muß dann noch dieStrahlungsdämpfung in Rechnung gesetzt werden. Wir möchten nun im folgenden Argumente dafür beibringen, daß dieses Verfahren in mathematischer Hinsicht gerechtfertigt ist. Die Handhabe dazu bietet uns der verallgemeinerte quantenelektrodynamische Formalismus, der kürzlich von Dirac, Fock und Podolsky[1]) entwickelt worden ist.

Nach der klassischen Theorie erfährt eine bewegte *Punktladung* die Kraft:

$$\mathfrak{K} = e\left\{\mathfrak{E}(\mathfrak{x}_1, t) + \frac{1}{c}\left[\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{x}_1}{\mathrm{d}\,t} \cdot \mathfrak{H}(\mathfrak{x}_1, t)\right]\right\}.$$

Alle Schwierigkeiten haben ihren Ursprung darin, daß $\mathfrak{K}$ unendlich wird, sobald man das vom Teilchen selbst erzeugte Feld in $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ einbezieht. Es nützt auch nichts, etwa die Kraft auf eine „Probeladung" im Punkte $\mathfrak{x}_1 + \mathfrak{r}$ zu nehmen, wo $\mathfrak{r}$ ein konstanter Vektor ist, und dann zur Grenze $\mathfrak{r} = 0$ überzugehen:

$$\mathfrak{K} = \lim_{\mathfrak{r}=0} e\left\{\mathfrak{E}(\mathfrak{x}_1 + \mathfrak{r}, t) + \frac{1}{c}\left[\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{x}_1}{\mathrm{d}\,t} \cdot \mathfrak{H}(\mathfrak{x}_1 + \mathfrak{r}, t)\right]\right\};$$

selbst wenn man zuerst über alle Richtungen von $\mathfrak{r}$ mittelt, ergibt sich im Limes $|\mathfrak{r}| = 0$ unter allen Umständen eine unendliche Trägheitskraft. Nun bietet sich aber im Rahmen der D. F. P.-Theorie eine neue Möglichkeit: da man formal in der Lage ist, dem Teilchen und dem Feld unabhängige Zeitvariablen (t_1 und t) zuzuordnen, liegt es nahe, die Kraft durch einen Grenzwert der Art

$$\mathfrak{K} = \lim_{\mathfrak{r}=0,\ \tau=0} e\left\{\mathfrak{E}(\mathfrak{x}_1 + \mathfrak{r}, t_1 + \tau) + \frac{1}{c}\left[\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{x}_1}{\mathrm{d}\,t_1} \cdot \mathfrak{H}(\mathfrak{x}_1 + \mathfrak{r}, t_1 + \tau)\right]\right\} \quad (2)$$

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 479.

zu definieren; d. h. man bilde erst die Lorentzkraft in einem Weltpunkt $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}_1 + \mathfrak{r}$, $t = t_1 + \tau$, wo $\mathfrak{x}_1$, t_1 die Koordinaten des Teilchens und $\mathfrak{r}, \tau$ konstante Parameter sind, und gehe zur Grenze $\mathfrak{r} \to 0$, $\tau \to 0$ über. Dies ist mathematisch zulässig, ja geradezu notwendig, da sich herausstellt, daß der Grenzwert (2) *mehrdeutig* ist, daß also die D. F. P.-Theorie ohne eine bestimmte Festsetzung über die Art des Grenzüberganges $\mathfrak{r} \to 0$, $\tau \to 0$ überhaupt keine eindeutigen Bewegungsgleichungen liefern würde.

Im folgenden werden wir nämlich zeigen, daß der Grenzwert (2) sehr verschieden ausfällt, je nachdem ob die Grenzlage des Vierervektors $\{\mathfrak{r}, \tau\}$ eine *raumartige* oder eine *zeitartige* ist. Im ersten Falle $\left(\mathfrak{r} \to 0,\ \tau \to 0,\ \text{derart, daß } \lim \frac{c|\tau|}{|\mathfrak{r}|} < 1\right)$ zeigt sich kein wesentlicher Unterschied gegenüber der Lorentzschen Rechnung mit $\tau = 0$; diese Art des Grenzüberganges müssen wir also ausschließen, wenn wir ein Teilchen von endlicher Trägheit haben wollen. Im anderen Falle dagegen $\left(\mathfrak{r} \to 0,\ \tau \to 0,\ \text{derart, daß } \lim \frac{c|\tau|}{|\mathfrak{r}|} > 1\right)$ treten in (2) überhaupt keine unendlichen Terme mehr auf; insbesondere fehlt auch der Trägheitsterm. Der Grenzwert (2) erweist sich in diesem Bereich als unabhängig vom Zahlwert des $\lim \frac{c|\tau|}{|\mathfrak{r}|}$, fällt aber noch verschieden aus, je nachdem ob τ dem Nullpunkt von der positiven oder von der negativen Seite her genähert wird (d. h. je nachdem aus welcher Hälfte des Lichtkegel-Innern die Probeladung herangeführt wird). Nennen wir die betreffenden Grenzwerte (2) $\mathfrak{K}^+$ bzw. $\mathfrak{K}^-$, so steht uns anscheinend noch frei, ob wir die Kraft $\mathfrak{K}$ durch $\mathfrak{K}^+$, oder durch $\mathfrak{K}^-$, oder durch irgendeine Linearkombination $c_1\mathfrak{K}^+ + c_2\mathfrak{K}^-$, mit $c_1 + c_2 = 1$, definieren wollen. Man muß aber weiterhin fordern, daß keine Zeitrichtung vor der anderen ausgezeichnet sei, was nur für $c_1 = c_2 = {}^1/_2$ zutrifft; so gelangen wir schließlich dazu, das *arithmetische Mittel* $\mathfrak{K} = \frac{1}{2}(\mathfrak{K}^+ + \mathfrak{K}^-)$ als die auf das Teilchen wirkende Kraft zu definieren und als solche in seine Bewegungsgleichung einzuführen. Die relativistische Invarianz dieser Festsetzung ist nach dem Gesagten evident.

Es wird sich zeigen, daß der so gebildete Grenzwert $\mathfrak{K}$, soweit er von dem eigenen Felde des Teilchens herrührt, im *klassischen Grenzfall* ($\hbar = 0$) mit dem Ausdruck (1) identisch ist (im Ruhsystem). Somit haben wir eine neue Begründung der Lorentzschen Formel für die Strahlungsdämpfung gewonnen, welche den Vorzug hat, daß man aus ihr die Berechtigung entnehmen kann, die elektromagnetische Trägheit eines aus-

dehnungslosen Teilchens Null zu setzen. Will man von diesem Recht Gebrauch machen, so ist man freilich genötigt, die Ruhmassen der Elementarteilchen als neue Naturkonstanten einzuführen; doch wird dieser Nachteil wohl reichlich aufgewogen durch den Vorteil, der darin liegt, daß alle Hypothesen über eine innere Struktur der Teilchen entbehrlich werden.

§ 2. Formale Grundlagen. Wir stellen zunächst einige Formeln der D. F. P.-Theorie zusammen: Das skalare Potential $\Phi(\mathfrak{x}, t)$ und das Vektorpotential $\mathfrak{A}(\mathfrak{x}, t)$ sind Lösungen der homogenen Wellengleichung:

$$\Delta\Phi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} = 0, \quad \Delta\mathfrak{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathfrak{A}}{\partial t^2} = 0. \tag{3}$$

Werden die Feldstärken durch

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial t}, \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A} \tag{4}$$

definiert, so gelten die Maxwellgleichungen:

$$\operatorname{rot}\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial t} = 0, \tag{5}$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{H} = 0, \tag{6}$$

und infolge von (3):

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t} = \operatorname{grad}\left(\operatorname{div}\mathfrak{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial\Phi}{\partial t}\right), \tag{7}$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\operatorname{div}\mathfrak{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial\Phi}{\partial t}\right). \tag{8}$$

Die Vertauschungsrelationen für die Potentialkomponenten lauten:

$$\left.\begin{aligned}
&\Phi(\mathfrak{x}',t')\,\Phi(\mathfrak{x},t) - \Phi(\mathfrak{x},t)\,\Phi(\mathfrak{x}',t') = -\frac{ch}{i}D(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',t-t'),\\
&\Phi(\mathfrak{x}',t')\,\mathfrak{A}_k(\mathfrak{x},t) - \mathfrak{A}_k(\mathfrak{x},t)\,\Phi(\mathfrak{x}',t') = 0,\\
&\mathfrak{A}_{k'}(\mathfrak{x}',t')\,\mathfrak{A}_k(\mathfrak{x},t) - \mathfrak{A}_k(\mathfrak{x},t)\,\mathfrak{A}_{k'}(\mathfrak{x}',t') = \begin{cases} +\frac{ch}{i}D(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}',t-t') \text{ für } k'=k,\\ 0 \text{ für } k'\neq k;\end{cases}
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

hier bedeutet $D(\mathfrak{x}, t)$ die „invariante Delta-Funktion" von Jordan und Pauli (Näheres s. in § 3). Aus (9) folgen die Vertauschungsrelationen für die Potentiale und Feldstärken miteinander sowie für die Feldstärken untereinander gemäß (4) durch einfache Differentiationen. Der Einfluß der

geladenen Elementarteilchen auf das Feld wird dargestellt durch die „Nebenbedingung" für die Wellenfunktion ψ:

$$\left\{\operatorname{div}\mathfrak{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial \Phi}{\partial t} - \sum_n e_n D(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n,\ t - t_n)\right\}\psi = 0; \tag{10}$$

e_n ist die Ladung[1]) des n-ten Teilchens, welches die Orts- und Zeitkoordinaten $\mathfrak{x}_n, t_n$ besitzt. Schließlich ist noch die Wirkung des Feldes auf die Teilchen zu beschreiben durch die Wellengleichungen der einzelnen Teilchen:

$$\left\{H_n + \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t_n}\right\}\psi = 0 \qquad (n = 1, 2, \ldots). \tag{11}$$

Die Hamiltonoperatoren H_n haben die Form:

$$H_n = H_n^0 + e_n\left\{\Phi(\mathfrak{x}_n, t_n) - \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{x}}_n\,\mathfrak{A}(\mathfrak{x}_n, t_n))\right\}: \tag{12}$$

hier ist H_n^0 der Hamiltonoperator des kraftfreien Teilchens, und $\dot{\mathfrak{x}}_n$ ist der Operator seiner Geschwindigkeit:

$$\dot{\mathfrak{x}}_n = \frac{i}{h}(H_n^0\,\mathfrak{x}_n - \mathfrak{x}_n\,H_n^0);$$

im Fall des Diracschen Elektrons[2]) sind die Komponenten von $\dot{\mathfrak{x}}_n/c$ die bekannten vierreihigen α-Matrizen.

Bei D. F. P. ist bereits gezeigt, daß bei Gleichsetzung aller Partikelzeiten t_n mit der Feldzeit t für die Erwartungswerte von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die Maxwellschen Gleichungen gelten. Im Anschluß an unsere Überlegungen in § 1 stellt sich nun folgende Frage: Wenn uns das Feld $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ (Erwartungswert) für den Fall $t_1 = t_2 = \cdots = t$ als eine bestimmte Lösung der Maxwellschen Gleichungen gegeben ist:

$$\{\mathfrak{E}, \mathfrak{H}\}_{t_1 = t_2 = \cdots = t} = \{\mathfrak{E}^0(t),\ \mathfrak{H}^0(t)\}, \tag{13}$$

welche Aussagen macht die D. F. P.-Theorie über die „Fortsetzung" dieses Feldes für $t_n \neq t$?

Die Differentialgleichungen, die uns zur Beantwortung dieser Frage zur Verfügung stehen, sind die folgenden. Ist F ein Operator, der die

[1]) Für ein „Elektron" ist also $e_n < 0$. Im Gegensatz zu D. F. P. benutzen wir gewöhnliche elektrostatische statt Heavisidescher Einheiten.

[2]) Bezüglich einer möglichen Verallgemeinerung vgl. § 5. Wir nehmen aber einstweilen, im Sinne der Diracschen Theorie, $\mathfrak{x}_n$ und $\dot{\mathfrak{x}}_n$ als vertauschbar an.

Variablen t_n nicht enthält, so bestimmt sich die Abhängigkeit des Erwartungswertes F von den Teilchenzeiten durch die Operatorgleichungen:

$$\frac{\partial F}{\partial t_n} = \frac{i}{\hbar}(H_n F - F H_n)\ ^1). \tag{14}$$

Diese Differentialgleichungen sind zwar, wie Bloch[2]) bemerkt hat, nicht notwendig unbeschränkt integrabel; in der Tat ist

$$\left(\frac{\partial}{\partial t_{n'}}\frac{\partial}{\partial t_n} - \frac{\partial}{\partial t_n}\frac{\partial}{\partial t_{n'}}\right)F = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \{(H_{n'}H_n - H_n H_{n'})F - F(H_{n'}H_n - H_n H_{n'})\}, \tag{15}$$

und ferner ist nach (12) und (9)

$$H_{n'}H_n - H_n H_{n'} = -\frac{\hbar}{i} e_n e_{n'} \{c^2 - (\dot{\mathfrak{x}}_n \dot{\mathfrak{x}}_{n'})\} D(\mathfrak{x}_n - \mathfrak{x}_{n'}, t_n - t_{n'}); \tag{16}$$

die rechte Seite von (15) kann also von Null verschieden sein (für $|\mathfrak{x}_n - \mathfrak{x}_{n'}| = c\,|t_n - t_{n'}|$). Da jedoch die Operatoren F der hier zu betrachtenden Feldgrößen mit $(H_{n'}H_n - H_n H_{n'})$ (16) vertauschbar sind, so sind nach (15) die Integrabilitätsbedingungen

$$\left(\frac{\partial}{\partial t_{n'}}\frac{\partial}{\partial t_n} - \frac{\partial}{\partial t_n}\frac{\partial}{\partial t_{n'}}\right)F = 0 \tag{17}$$

bei den folgenden Untersuchungen stets erfüllt, ohne daß wir die Teilchenzeiten einer Einschränkung zu unterwerfen brauchten. Andererseits bestimmt sich $\partial F/\partial t$ ($F = \mathfrak{E}, \mathfrak{H}$) aus den Gleichungen (7) und (5) in Verbindung mit (10), und zwar gilt abermals:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial}{\partial t_n} - \frac{\partial}{\partial t_n}\frac{\partial}{\partial t}\right)F = 0, \tag{18}$$

da nämlich die Operatoren H_n die Feldzeit t nicht enthalten. Der Erwartungswert von F ist demnach überall im „Raume" $t_1, t_2, \ldots, t$ *eindeutig* bestimmbar, falls er in einem Punkte gegeben ist. Nun sind uns aber die Werte längs der „Geraden" $t_1 = t_2 = \cdots = t$ bereits durch das Maxwell-

---

[1]) Mit der Schreibweise $\frac{\partial F}{\partial t_n} = G$ ist (in üblicher Weise) gemeint: die Änderung des Erwartungswertes von F mit t_n ist gleich dem Erwartungswert von G:

$$\frac{\partial}{\partial t_n}\int \mathrm{d}\,q\,\psi^* F\psi = \int \mathrm{d}\,q\,\psi^* G\psi.$$

Alle folgenden Gleichungen sind in diesem Sinne als Gleichungen für Erwartungswerte zu verstehen.

[2]) F. Bloch, Physik. ZS. d. Sowjetunion, im Erscheinen.

feld (13), im Einklang mit obigen Differentialgleichungen, vorgegeben; die weitere Untersuchung des Feldes außerhalb dieser Geraden wird also am einfachsten in jeder „Hyperebene" $t = \text{const}$ gesondert durch Integration der Gleichungen (14) erfolgen, wobei man sich auf den Wert des Maxwellfeldes (13) für die betreffende Zeit t (und am betreffenden Orte $\mathfrak{x}$) stützen kann.

§ 3. Integration. Statt der Feldstärken diskutieren wir lieber zuerst die *Potentiale* $\Phi, \mathfrak{A}$ in ihrer Abhängigkeit von t_n. Setzen wir diese für F in (14) ein, so kommt mit (12) und (9):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial t_n} &= -e_n c D(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n, t-t_n), \\ \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t_n} &= -e_n \dot{\mathfrak{x}}_n D(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n, t-t_n). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Es ist zulässig, in diesen Gleichungen $\mathfrak{x}$ als von $\mathfrak{x}_n$ abhängig zu betrachten; hiervon wollen wir Gebrauch machen, indem wir die Diskussion der Feldgrößen als Funktionen von t_n zunächst unter der Annahme durchführen, daß die Lage des Aufpunktes in bezug auf das n-te Teilchen genau bekannt sei; wir setzen also in (19)

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, \tag{20}$$

wo $\mathfrak{r}$ ein konstanter (von $\mathfrak{x}_n$ unabhängiger) Parameter ist.

Da $D(\mathfrak{r}, \tau)$ überall außer auf dem Lichtkegel $|\mathfrak{r}| = c|\tau|$ verschwindet, folgt aus (19):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t_n} = 0, \quad \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t_n} = 0 \quad \text{für } |t_n - t| \neq \frac{|\mathfrak{r}|}{c}. \tag{21}$$

Die einzigen Änderungen der Potentiale erfolgen also am Lichtkegel ($t_n = t \pm |\mathfrak{r}|/c$), und zwar in *unstetiger* Weise. Zur Berechnung dieser Unstetigkeiten benutzen wir die folgende Darstellung der D-Funktion[1]):

$$D(\mathfrak{r}, \tau) = \frac{1}{|\mathfrak{r}|}\{\delta(|\mathfrak{r}| + c\tau) - \delta(|\mathfrak{r}| - c\tau)\}; \tag{22}$$

hier ist $\delta(x)$ die eindimensionale Deltafunktion:

$$\int_a^b \mathrm{d}x\, \delta(x) f(x) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } \dfrac{b}{a} > 0, \\ f(0), & \text{wenn } a < 0, \quad b > 0. \end{cases}$$

[1]) Vgl. D. F. P., l. c., Gleichung (37).

Bezeichnen wir den Sprung einer Feldgröße F an der Stelle $t_n = t \pm |\mathfrak{r}|/c$ mit $\delta_n^+ F$ bzw. $\delta_n^- F$:

$$\delta_n^+ F = \int_{t+\frac{|\mathfrak{r}|}{c}-\varepsilon}^{t+\frac{|\mathfrak{r}|}{c}+\varepsilon} \mathrm{d}\, t_n \frac{\partial F}{\partial t_n}, \quad \delta_n^- F = \int_{t-\frac{|\mathfrak{r}|}{c}+\varepsilon}^{t-\frac{|\mathfrak{r}|}{c}-\varepsilon} \mathrm{d}\, t_n \frac{\partial F}{\partial t_n} \quad (\varepsilon > 0), \tag{23}$$

so kommt z. B. für $\delta_n^+ \Phi$ mit (19):

$$\delta_n^+ \Phi = -e_n c \int \mathrm{d}\, t_n \frac{\delta\left(|\mathfrak{r}| + c\,(t - t_n)\right)}{|\mathfrak{r}|} = -e_n \left[\frac{1}{|\mathfrak{r}|}\right]_{t_n \to t + \frac{|\mathfrak{r}|}{c}} \tag{24}$$

Die hier angedeutete Substitution $t_n \to t + |\mathfrak{r}|/c$ ist in den Wellenfunktionen ψ^*, ψ zu vollziehen, welche stets als Faktoren hinzuzudenken sind, da ja alle Gleichungen hier als Gleichungen für Erwartungswerte gemeint sind[1]). Ähnlich berechnen sich $\delta_n^- \Phi$, $\delta_n^+ \mathfrak{A}$ und $\delta_n^- \mathfrak{A}$. Schreiben wir zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned} e_n \left[\frac{1}{|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|}\right]_{t_n \to t + \frac{1}{c}|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n|} &= \Phi_n^{adv}, \\ e_n \left[\frac{1}{|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|}\right]_{t_n \to t - \frac{1}{c}|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n|} &= \Phi_n^{ret}, \\ \frac{e_n}{c}\left[\frac{\dot{\mathfrak{x}}_n}{|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|}\right]_{t_n \to t + \frac{1}{c}|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n|} &= \mathfrak{A}_n^{adv}, \\ \frac{e_n}{c}\left[\frac{\dot{\mathfrak{x}}_n}{|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|}\right]_{t_n \to t - \frac{1}{c}|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n|} &= \mathfrak{A}_n^{ret}, \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

so lautet das Ergebnis:

$$\left.\begin{aligned} \delta_n^+ \Phi &= -\Phi_n^{adv}, & \delta_n^+ \mathfrak{A} &= -\mathfrak{A}_n^{adv}, \\ \delta_n^- \Phi &= -\Phi_n^{ret}, & \delta_n^- \mathfrak{A} &= -\mathfrak{A}_n^{ret}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Es ist zu beachten, daß die Ausdrücke (25) von den Partikelzeiten $t_1, t_2, \ldots$ unabhängig sind [von $t_{n'}$ $(n' \neq n)$ wegen ihrer Vertauschbarkeit mit $H_{n'}$].

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 484.

Gehen wir jetzt mit Hilfe von (4) zu den *Feldstärken* über, so folgt aus (21) und (26):

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t_n} = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t_n} = 0 \quad \text{für } |t_n - t| \neq \frac{|\mathfrak{r}|}{c}, \tag{27}$$

$$\left.\begin{aligned} \delta_n^+ \mathfrak{E} &= \operatorname{grad} \Phi_n^{av} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathfrak{A}_n^{av}, \quad \delta_n^+ \mathfrak{H} = -\operatorname{rot} \mathfrak{A}_n^{av}, \\ \delta_n^- \mathfrak{E} &= \operatorname{grad} \Phi_n^{ret} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathfrak{A}_n^{ret}, \quad \delta_n^- \mathfrak{H} = -\operatorname{rot} \mathfrak{A}_n^{ret}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

In der Tat sind die Unstetigkeiten der Feldstärken am Lichtkegel identisch mit den betreffenden Ableitungen der Potentialunstetigkeiten[1]).

Wir müssen uns nun noch von der einschränkenden Annahme (20) befreien. Wenn $\mathfrak{x}$ in anderer Weise oder überhaupt nicht von $\mathfrak{x}_n$ abhängt, so kann man die obige Integration gesondert für jedes Volumelement des „Wellenpakets" des n-ten Teilchens ausgeführt denken. Nachdem man über den $\mathfrak{x}_n$-Raum integriert hat, sind natürlich die Änderungen der Feldgrößen jetzt nicht mehr sprunghaft, sondern stetig, nach Maßgabe der räumlichen Ausdehnung des Wellenpakets. Um das Ergebnis zusammenfassend zu formulieren, führen wir die folgenden unstetigen Funktionen der Teilchen- und Aufpunktskoordinaten ein:

$$\left.\begin{aligned} \omega_n^+ &= \begin{cases} 1 & \text{für} \quad t - t_n < -\frac{1}{c}|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|, \\ 0 & \text{„} \quad t - t_n > -\frac{1}{c}|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|; \end{cases} \\ \omega_n^- &= \begin{cases} 1 & \text{für} \quad t - t_n > +\frac{1}{c}|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|, \\ 0 & \text{„} \quad t - t_n < +\frac{1}{c}|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Hiermit lassen sich die Erwartungswerte der Feldstärken allgemein folgendermaßen schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= \mathfrak{E}^0(t) + \sum_n \omega_n^+ \cdot \delta_n^+ \mathfrak{E} + \sum_n \omega_n^- \cdot \delta_n^- \mathfrak{E} + \sum_n \mathfrak{e}_n, \\ \mathfrak{H} &= \mathfrak{H}^0(t) + \sum_n \omega_n^+ \cdot \delta_n^+ \mathfrak{H} + \sum_n \omega_n^- \cdot \delta_n^- \mathfrak{H} + \sum_n \mathfrak{h}_n; \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

[1]) Damit die Ableitungen von $D(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n, t - t_n)$ nach $\mathfrak{x}$ und t überhaupt definiert sind, muß man die D-Funktion (vgl. P. Jordan u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928, § 2) als Limes einer Folge von stetigen und differenzierbaren Funktionen auffassen und alle Differentiationen *vor* dem Grenzübergang zur unstetigen D-Funktion ausführen. Die Vertauschbarkeit der Integration nach t_n in (23) und der Differentiationen nach $\mathfrak{x}$ und t liegt also schon in der Definition dieser Differentialquotienten begründet.

hier sind die Größen $\delta_n^{\pm}\mathfrak{E}$, $\delta_n^{\pm}\mathfrak{H}$ aus (28) und (25) zu entnehmen; die zusätzlichen Terme $\mathfrak{e}_n$, $\mathfrak{h}_n$ stellen Beiträge derjenigen Teilchen (bzw. Ladungselemente) dar, welche genau auf den vom Aufpunkt ausgehenden Lichtkegel fallen ($|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n| = c|t-t_n|$); da diese Beiträge für das Folgende nicht interessieren, geben wir ihre Werte ohne Beweis an:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{e}_n &= e_n\left\{-\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{x}}_n + \frac{\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n}{|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n|}\cdot\frac{t-t_n}{|t-t_n|}\right\}\cdot D(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n,\ t-t_n),\\ \mathfrak{h}_n &= e_n\frac{1}{c}\left[\dot{\mathfrak{x}}_n\cdot\frac{\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n}{|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n|}\right]\frac{t-t_n}{|t-t_n|}\cdot D(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n,\ t-t_n). \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Um unnötige Komplikationen zu vermeiden, wollen wir von jetzt ab das vorgegebene *Maxwellfeld* (13) *spezialisieren*: für $\mathfrak{E}^0$, $\mathfrak{H}^0$ soll diejenige Lösung der Maxwellschen Gleichungen gewählt werden, welche sich im Unendlichen wie eine *auslaufende Kugelwelle* verhält, gemäß der normalerweise zu stellenden Randbedingung. Diese Lösung läßt sich bekanntlich durch die *retardierten* Potentiale darstellen, und zwar sind dies genau dieselben Potentialausdrücke, welche uns im vorigen schon begegnet sind: bei Benutzung der Bezeichnungen (25) wird[1]):

$$\mathfrak{E}^0(t) = -\operatorname{grad}\sum\Phi_n^{ret} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\sum_n\mathfrak{A}_n^{ret},\quad \mathfrak{H}^0(t) = \operatorname{rot}\sum_n\mathfrak{A}_n^{ret}. \tag{32}$$

Setzen wir dies in (30) ein und beachten wir (28), so kommt:

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{E} = \sum_n\mathfrak{E}_n,\quad \mathfrak{H} = \sum_n\mathfrak{H}_n,\\ &\text{wo}\\ &\mathfrak{E}_n = (1-\omega_n^-)\left\{-\operatorname{grad}\Phi_n^{ret} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathfrak{A}_n^{ret}\right\}\\ &\qquad\qquad - \omega_n^+\left\{-\operatorname{grad}\Phi_n^{av} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathfrak{A}_n^{av}\right\} + \mathfrak{e}_n,\\ &\mathfrak{H}_n = (1-\omega_n^-)\operatorname{rot}\mathfrak{A}_n^{ret} - \omega_n^+\operatorname{rot}\mathfrak{A}_n^{av} + \mathfrak{h}_n. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Hier sind folgende Sonderfälle hervorzuheben: Liegt der Aufpunkt $\{\mathfrak{x}, t\}$ mit Sicherheit innerhalb des positiven Lichtkegels des n-ten Teilchens, ist

[1]) Ein etwa hinzukommendes äußeres Feld brauchen wir nicht anzuschreiben.

also für alle in Betracht kommenden $\mathfrak{x}_n$-Werte $t - t_n > 1/c\,|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|$, so ist nach (29) $\omega_n^+ \equiv 0$, $\omega_n^- \equiv 1$, und folglich wird nach (33):

$$\mathfrak{E}_n = 0, \quad \mathfrak{H}_n = 0 \quad \text{für} \quad t - t_n > \frac{1}{c}\,|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|. \tag{34}$$

Das vom n-ten Teilchen selbst erzeugte Feld hat also *innerhalb seines positiven Lichtkegels den Erwartungswert Null.* Wenn andererseits der Aufpunkt mit Sicherheit im negativen Lichtkegel des n-ten Teilchens liegt $\left(t - t_n < -\frac{1}{c}\,|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|\right)$, so ist $\omega_n^+ \equiv 1$, $\omega_n^- \equiv 0$, und folglich nach (33):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_n &= -\operatorname{grad}\{\Phi_n^{ret} - \Phi_n^{av}\} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\{\mathfrak{A}_n^{ret} - \mathfrak{A}_n^{av}\}, \\ \mathfrak{H}_n &= \operatorname{rot}\{\mathfrak{A}_n^{ret} - \mathfrak{A}_n^{av}\} \quad \text{für} \quad t - t_n < -\frac{1}{c}\,|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Das vom n-ten Teilchen erzeugte Feld stellt sich also *innerhalb seines negativen Lichtkegels formal durch die Differenz eines retardierten und eines avancierten Feldes* dar. Da diese Differenz eine Lösung der *Vakuum*-Feldgleichungen ist („Vakuum" auch bei $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}_n$!), so ist das Feld im ganzen Innern des Lichtkegels frei von Singularitäten.

Mit Hilfe der Formeln (33), (34), (35) können wir nunmehr, im Hinblick auf die in § 1 besprochenen Fragen, die Grenzwerte der Feldstärken berechnen, die erreicht werden, wenn der Aufpunkt einem Teilchen sowohl räumlich als zeitlich unbegrenzt genähert wird: $\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n = \mathfrak{r} \to 0$, $t - t_n = \tau \to 0$. Die Unstetigkeit des Feldes am Lichtkegel nötigt uns dabei zu der in § 1 erwähnten Fallunterscheidung:

$$\lim \frac{c\,|\tau|}{|\mathfrak{r}|} < 1, \quad \lim \frac{c\,\tau}{|\mathfrak{r}|} > 1, \quad \lim \frac{c\,\tau}{|\mathfrak{r}|} < -1.$$

Wir führen die Diskussion zunächst für den klassischen Grenzfall $\hbar = 0$ durch.

§ 4. Klassischer Grenzfall. Der Grenzübergang $\hbar \to 0$ wird am einfachsten bereits in den Formeln (19) vollzogen, indem dort $\mathfrak{x}_n$ als eine Funktion von t_n. und $\dot{\mathfrak{x}}_n$ als deren Ableitung angesehen wird. Bei der Berechnung der Unstetigkeiten $\delta_n^{\pm} F$ (23) führt man dann zweckmäßig [z. B. in (24)] an Stelle von t_n die Zeit

$$t_n' = t_n \mp \frac{1}{c}\,|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n(t_n)|$$

als Integrationsvariable ein[1]); dadurch wird man, in Verbindung mit (26), unmittelbar auf die bekannten Liénard-Wiechertschen Potentialausdrücke geführt:

$$\left.\begin{aligned}
\Phi_n^{av} &= \frac{e_n}{|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n^a)| + \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{x}}_n(t_n^a)\cdot\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n^a))},\\
\mathfrak{A}_n^{av} &= \frac{e_n\,\dot{\mathfrak{x}}_n(t_n^a)/c}{|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n^a)| + \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{x}}_n(t_n^a)\cdot\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n^a))},\\
\Phi_n^{ret} &= \frac{e_n}{|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n^r)| - \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{x}}_n(t_n^r)\cdot\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n^r))},\\
\mathfrak{A}_n^{ret} &= \frac{e_n\,\dot{\mathfrak{x}}_n(t_n^r)/c}{|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n^r)| - \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{x}}_n(t_n^r)\cdot\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n^r))},
\end{aligned}\right\} \tag{36}$$

wo die avancierten und retardierten Zeiten durch die Gleichungen

$$t_n^a - \frac{1}{c}|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n^a)| = t_n^r + \frac{1}{c}|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n^r)| = t$$

bestimmt sind. Die Beschreibung des Feldes durch die Formeln (27) bis (35) kann nun einfach übernommen werden, indem man die I[illegible]tiale (25) durch (36) ersetzt.

Außerhalb der Lichtkegel ($|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n| > c\,|t-t_n|$) stellt sich das Feld nach obigem ohne weiteres durch das gegebene Maxwellfeld (13) bzw. (32) dar [vgl. (27), oder auch (30) mit $\omega_n^+ = \omega_n^- = 0$]. Nähern wir also den Aufpunkt dem n-ten Teilchen zunächst aus einer *raumartigen* Richtung ($\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n) = \mathfrak{r} \to 0$, $t-t_n = \tau \to 0$, derart, daß $\lim c\,|\tau|/|\mathfrak{r}| < 1$), so erhalten wir wesentlich die gleichen unendlichen Grenzwerte für die Feldstärken, wie sie uns aus der Lorentzschen Theorie bekannt sind; die mit diesen Grenzwerten gebildete Lorentzkraft (2) enthält unter anderem den unendlichen Trägheitsterm $\left(\infty\cdot\frac{e_n^2}{c^2}\ddot{\mathfrak{x}}_n\right)$ und den endlichen Strahlungsdämpfungsterm $\left(\frac{2}{3}\frac{e_n^2}{c^3}\dddot{\mathfrak{x}}_n\right)$. Führen wir den Aufpunkt dagegen aus dem

[1]) Es ist:

$$dt_n' = dt_n\left\{1 \pm \frac{1}{c}\left(\dot{\mathfrak{x}}_n(t_n)\cdot\frac{\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n)}{|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n(t_n)|}\right)\right\}.$$

Innern des *positiven Lichtkegels* heran, wo die Feldstärken identisch verschwinden [vgl. (34)], so sind auch deren Grenzwerte Null[1]):

$$\lim \mathfrak{E}_n = 0, \quad \lim \mathfrak{H}_n = 0 \quad \text{für} \quad \lim \frac{c\,\tau}{|\mathfrak{r}|} > +1. \tag{37}$$

Im dritten Falle, bei Annäherung aus dem Innern des *negativen Lichtkegels*, wo die Differenz des retardierten und des avancierten Potentials maßgebend ist [vgl. (35)], bekommen wir zwar nicht verschwindende, aber doch *endliche* Grenzwerte, da nämlich alle diejenigen Terme, welche im retardierten oder avancierten Feld allein unendliche Grenzwerte liefern würden, sich in der Differenz fortheben. Daß z. B. $\lim \mathfrak{E}$ bei dieser Art des Grenzüberganges keinen Trägheitsterm enthalten kann, erkennt man schon daraus, daß $\mathfrak{E}$ innerhalb des negativen Lichtkegels eine *ungerade* Funktion von $1/c$ ist, während ein Trägheitsterm in $1/c$ *gerade* sein müßte. Andererseits verdoppeln sich bei der Differenzbildung die in $1/c$ ungeraden Terme, so diejenigen der Strahlungsdämpfung. Im momentanen *Ruhsystem* des n-ten Teilchens lauten die gesuchten Grenzwerte:

$$\lim \mathfrak{E}_n = 2 \cdot \frac{2}{3} \frac{e_n}{c^3} \frac{d^3 \mathfrak{x}_n}{d t_n^3}, \quad \lim \mathfrak{H}_n = 0 \text{ für } \lim \frac{c\,\tau}{|\mathfrak{r}|} < -1 \quad (\dot{\mathfrak{x}}_n = 0). \tag{38}$$

In § 1 schlugen wir vor, das arithmetische Mittel der mit den Grenzwerten (37) und (38) gebildeten Lorentzkräfte:

$$\mathfrak{K}_n = \frac{1}{2} \left\{ \lim_{\frac{c\tau}{|\mathfrak{r}|} > 1} + \lim_{\frac{c\tau}{|\mathfrak{r}|} < -1} \right\} e_n \left\{ \mathfrak{E}_n + \frac{1}{c} [\dot{\mathfrak{x}}_n \mathfrak{H}_n] \right\} \tag{39}$$

definitionsweise der Reaktionskraft gleichzusetzen, welche das n-te Teilchen, vermöge des von seiner Ladung e_n erzeugten Feldes $\mathfrak{E}_n$, $\mathfrak{H}_n$, auf sich selbst ausübt. Setzen wir nun in (39) die gefundenen Grenzwerte ein, so erhalten wir für diese „*Eigenkraft*", bezogen auf das Ruhsystem des Teilchens, gerade den der *Lorentzschen Strahlungsdämpfung* entsprechenden Ausdruck:

$$\mathfrak{K}_n = \frac{2}{3} \frac{e_n^2}{c^3} \frac{\mathrm{d}^3 \mathfrak{x}_n}{\mathrm{d} t_n^3} \qquad (\hbar = 0, \quad \dot{\mathfrak{x}}_n = 0). \tag{40}$$

[1]) Man beachte, daß die Terme $\mathfrak{e}_n$, $\mathfrak{h}_n$ in (30) [vgl. (31)] auch im Limes $\mathfrak{r} = 0$, $\tau = 0$ keinen Beitrag geben, da ja $D(0, 0) = 0$ ist.

Den Wert von $\mathfrak{R}_n$ in einem beliebigen Bezugssystem[1]) erhält man am einfachsten aus (40) durch eine Lorentztransformation:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{R}_n = \frac{2}{3} e_n^2 \{\eta c^{-3} \dddot{\mathfrak{x}}_n + \eta^2 c^{-5} \dot{\mathfrak{x}}_n (\dot{\mathfrak{x}}_n \dddot{\mathfrak{x}}_n) + 3\eta^3 c^{-5} \ddot{\mathfrak{x}}_n (\dot{\mathfrak{x}}_n \ddot{\mathfrak{x}}_n) \\ + 3\eta^3 c^{-7} \dot{\mathfrak{x}}_n (\dot{\mathfrak{x}}_n \ddot{\mathfrak{x}}_n)^2\},\end{aligned}\right.$$

wo

$$\left.\eta = \frac{1}{1 - \frac{1}{c^2} |\dot{\mathfrak{x}}_n|^2} \text{ (die Punkte bedeuten Ableitungen nach } t_n).\right\} \quad (41)$$

§ 5. Schwierigkeiten in Verbindung mit der relativistischen Wellenmechanik. Um die entsprechende wellenmechanische Rechnung durchzuführen, greifen wir auf die Potentialformeln (25) zurück. Im Hinblick auf den später auszuführenden Grenzübergang $\mathfrak{x} \to \mathfrak{x}_n$ wollen wir schon dort nach Potenzen von $|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|$ entwickeln, indem wir berücksichtigen, daß für einen Operator f, welchen t_n nicht explizit enthält, gilt:

$$(f)_{t_n \to t \pm \frac{1}{c}|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\pm \frac{1}{c}\right)^k \cdot \left(\frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}\, t_n^k} \{|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|^k \cdot f\}\right)_{t_n \to t} \quad (42)$$

(der Beweis ist mit Hilfe einer Eigenfunktionen-Entwicklung von ψ leicht zu erbringen). Mit den so für $\Phi_n^{av,ret}$ und $\mathfrak{A}_n^{av,ret}$ erhaltenen Entwicklungen gehen wir in die Feldstärkenformeln (33) ein und lassen dann $\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n = \mathfrak{r} \to 0$, $t - t_n = \tau \to 0$ gehen. Bei raumartiger Grenzlage des Vierervektors $\{\mathfrak{r}, \tau\}$ sind die Grenzwerte der Feldstärken natürlich wieder unendlich. Bei zeitartiger Grenzlage wird auf Grund von (34) und (35):

$$\lim \mathfrak{E}_n = 0, \quad \lim \mathfrak{H}_n = 0 \quad \text{für} \quad \lim \frac{c\tau}{|\mathfrak{r}|} > 1, \quad (43)$$

$$\left.\begin{aligned}\lim \mathfrak{E}_n = 2 e_n \lim_{\mathfrak{x}=\mathfrak{x}_n} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!} \frac{1}{c^{2l+1}} \frac{\mathrm{d}^{2l+1}}{\mathrm{d}\, t_n^{2l+1}} \left\{\operatorname{grad} |\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|^{2l} \right. \\ \left. + \frac{1}{c^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\, t_n} (\dot{\mathfrak{x}}_n |\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|^{2l}\right\}, \\ \lim \mathfrak{H}_n = 2 e_n \lim_{\mathfrak{x}=\mathfrak{x}_n} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)!} \frac{1}{c^{2l+1}} \frac{\mathrm{d}^{2l+1}}{\mathrm{d}\, t^{2l+1}} \operatorname{rot}\left(-\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{x}}_n |\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n|^{2l}\right) \\ \text{für} \quad \lim \frac{c\tau}{|\mathfrak{r}|} < -1.\end{aligned}\right\} \quad (44)$$

Wenn man hier diejenigen Terme wegstreicht, die in $\dot{\mathfrak{x}}_n$ von erster und höherer Ordnung sind, so kommt man auf die Formeln (38) zurück, wo jetzt

[1]) Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität, **2**, 5. Aufl., S. 115, Gleichung (87).

nur die dritte zeitliche Ableitung von $\mathfrak{x}_n$ wellenmechanisch berechnet zu denken ist. Ordnet man weiterhin die Reihen (44) nach Potenzen von $\dot{\mathfrak{x}}_n/c$, so hat man formal die gleichen Reihen wie im klassischen Grenzfall, nur daß die einzelnen Entwicklungsglieder hinsichtlich der Reihenfolge der Faktoren $\dot{\mathfrak{x}}_n$, $\ddot{\mathfrak{x}}_n$, $\dddot{\mathfrak{x}}_n$ in bestimmter Weise symmetrisiert sind. Dies gilt insbesondere auch von der gemäß (39) definierten *Eigenkraft*: der Term nullter Ordnung in $\dot{\mathfrak{x}}_n$ ist gleichlautend mit (40), und die Terme höherer Ordnung in $\dot{\mathfrak{x}}_n$ sind, abgesehen von der Reihenfolge der Faktoren, gleichlautend mit den entsprechenden Termen des klassischen Ausdrucks (41), falls dieser nach Potenzen von $\dot{\mathfrak{x}}_n/c$ entwickelt wird.

Hier stoßen wir jedoch auf folgende Schwierigkeit: Wenn die Wellengleichung des Teilchens (11), (12) speziell die Diracsche ist:

$$H_n^0 = m_n c^2 \beta_n - i\hbar c (\vec{\alpha}_n \operatorname{grad}_n),$$

was bei D. F. P. von vornherein angenommen ist, so sind jene Potenzreihen nach $\dot{\mathfrak{x}}_n/c$ sehr wahrscheinlich divergent. Denn in diesem Falle ist ja

$$|\dot{\mathfrak{x}}_n|^2 = c^2 |\vec{\alpha}_n|^2 = 3c^2;$$

infolgedessen werden die Entwicklungsglieder gerader Ordnung in $\dot{\mathfrak{x}}_n/c$ im allgemeinen die gleiche Größenordnung wie das Anfangsglied haben. Für den Fall des *Diracelektrons* können wir also *nicht* behaupten, daß die durch (39) definierte Eigenkraft endlich sei, obschon wir berechtigt sind zu sagen, daß sie sicher keinen Term enthält, der als eine elektromagnetische Trägheitskraft interpretiert werden könnte.

Es ist kaum anzunehmen, daß sich der Grenzwert (39) im Falle des Diracelektrons, auf Grund einer verbesserten Rechnung, als endlich erweisen wird[1]). In der Tat ist der Grund für die Divergenz unserer Entwicklungen anschaulich nur allzu klar, wenn man sich die von Schrödinger[2]) diskutierte *„Zitterbewegung"* des Diracelektrons vergegenwärtigt; handelt es sich doch im Prinzip um Entwicklungen von Retardierungs- oder Dopplerfaktoren, welche auch klassisch für ein mit Lichtgeschwindigkeit bewegtes Teilchen divergieren müßten!

Andererseits steht aber die sonderbare Kinematik des Diracelektrons bekanntlich in engstem Zusammenhang mit seinen sonstigen offenbar erfahrungswidrigen Eigenschaften, und es ist daher denkbar, daß das Versagen unserer Formeln nur durch die Unzulänglichkeit der bisherigen relativistischen

[1]) Es sei denn, daß man zusätzliche Hypothesen zu Hilfe nehmen will, wie etwa die von Dirac vorgeschlagene, welche die Zustände negativer Energie verbietet.

[2]) E. Schrödinger, Berl. Ber. 1930, S. 418.

Wellenmechanik bedingt ist. Im Hinblick auf diese Möglichkeit sei bemerkt, daß die D. F. P.-Theorie, soweit sie das elektromagnetische Feld betrifft, nur in sehr beschränktem Maße von dem Bau der Diracschen Wellengleichung (11) Gebrauch macht. Wesentlich ist nur, daß der Operator $\left(H_n + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_n}\right)$ von den Potentialen Φ, $\mathfrak{A}$ einerseits und von den Operatoren $\partial/\partial t_n$, grad_n andererseits nur in den Verbindungen

$$\left\{\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_n} + e_n \Phi(\mathfrak{x}_n, t_n)\right\} \quad \text{und} \quad \left\{\frac{\hbar}{i}\,\mathrm{grad}_n - \frac{1}{c} e_n \mathfrak{A}(\mathfrak{x}_n, t_n)\right\}$$

abhängen soll, und zwar linear. Mehr brauchten wir aber auch bei den obigen Rechnungen nicht vorauszusetzen; insbesondere brauchten wir die Natur der Geschwindigkeitsoperatoren $\dot{\mathfrak{x}}_n$ nicht zu kennen. (Zwar nahmen wir, im Hinblick auf das Diracelektron, $\mathfrak{x}_n$ und $\dot{\mathfrak{x}}_n$ als vertauschbar an; doch ließe sich diese Einschränkung der Allgemeinheit durch eine Symmetrisierung aller $\mathfrak{x}_n$ und $\dot{\mathfrak{x}}_n$ enthaltenden Operatoren leicht beseitigen.) Danach scheint es gar nicht ausgeschlossen, daß die Wurzel unserer Schwierigkeiten nicht so sehr in der Theorie des elektromagnetischen Feldes als vielmehr auf der Seite der relativistischen Wellenmechanik zu suchen ist.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen.

I. Allgemeiner Teil.

Von **H. Beutler** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1933.)

Im Gebiet 1200 bis 600 Å wurden Absorptionsserien von Metalldämpfen aufgenommen; jenseits der Ionisierungsgrenze tritt bei Atomgasen wieder eine linienhafte Absorption auf. Diese Spektren kommen dadurch zustande, daß ein Elektron aus der äußersten abgeschlossenen Schale unter den Valenzelektronen angeregt wird und nach freien Bahnen außerhalb des Atoms gelangt. Die Valenzelektronen behalten dabei ihre durch die Quantenzahlen definierten Bahnen bei. Angeregte Terme jenseits der Ionisierungsgrenze können spontan in ein Ion und ein Elektron zerfallen (Autoionisation); daraus folgt eine auffallende Diffusität für gewisse Termserien. Einige Auswahlgesetze für das Eintreten dieser Autoionisation werden bestätigt. Die neuen Terme lassen sich zu Systemen ordnen, deren Grenzen angeregte Terme der Funkenspektren sind. Eine Abschätzung der Werte der neuen Terme gelingt durch Vergleich mit den entsprechenden der Bogenspektren des im periodischen System jeweils folgenden Elements. — In dem vorliegenden I. allgemeinen Teil werden diese Gesichtspunkte entwickelt. Eine historische Darstellung über einige Beobachtungen von Absorptionsserien an Röntgenkanten und von Termen innerer Elektronen aus den optischen Emissionsspektren ist vorangestellt. Im experimentellen Teil wird nach der Beschreibung früherer Versuche an der Absorption im Spektralgebiet 1200 bis 600 Å, die sich nicht auf Linienabsorption von Atomgasen bezogen, eine ausführliche Darstellung der Apparatur und der Arbeitsweise gegeben. — In schnell folgenden Arbeiten sollen die speziellen Ergebnisse an den neuen Spektren (die I^b genannt werden) von Hg, Cd, Zn, K, Rb und Cs veröffentlicht werden.

Die Energieaufnahme von Atomen durch Lichtabsorption ist bisher für zwei weit getrennte Spektralgebiete gut untersucht. Im optischen und ultravioletten Wellenlängengebiet wird bei der Absorption das äußerste „Valenz"-Elektron aus seinem Grundzustand zu höheren, unbesetzten Bahnen gehoben; so entstehen Linienserien, an deren Grenze sich nach kurzen Wellen zu ein Kontinuum aus der Ionisierung des Atoms anschließt. Im Röntgengebiet werden Elektronen aus den innersten Schalen durch die Absorption erfaßt. Dabei wird aber neben der abschattierten Absorptionskante keine Serie scharfer Linien beobachtet, obgleich auch hier, wie schon

Kossel[1]) abgeleitet hat, eine Serienstruktur (aus der Landung des Elektrons auf freien Bahnen) an der langwelligen Seite des Grenzkontinuums — ganz entsprechend den optischen Serien — zu erwarten wäre.

Während man früher annahm, daß die beobachteten Röntgenkanten der Entfernung eines Elektrons ins Unendliche entsprechen, wurde neuerdings die Auffassung vertreten, daß sie die Übergänge vom betreffenden inneren Niveau ($K, L \ldots$) zur ersten äußeren unvollständig besetzten Schale darstellen[2]). Allerdings sind in festen Körpern die unbesetzten Niveaus nicht jene, die von den gasförmigen Atomen her bekannt sind, sondern es sind nach Kronig[3]) die Zustände erlaubter kinetischer Energie für freie Elektronen im Gitter.

Der Nachweis einer *Feinstruktur an der Röntgen-Absorptionskante*, als Analogon zur optischen Serie, ist also bei Atomgasen zu erbringen. Er ist recht schwierig, denn die Linienaufspaltung beträgt nur wenige Volt bei einer Absolutwellenlänge entsprechend der Energie von etwa 10000 Volt, so daß ein hohes Auflösungsvermögen der Spektralapparatur erforderlich ist. Coster und van der Tuuk[4]) zerlegten die K-Kante des Argons in zwei Absorptionsmaxima mit der Aufspaltung 1,7 Volt; sie deuteten das längerwellige Maximum als Beförderung des K-Elektrons in das erste freie Niveau (N-Schale), das kürzerwellige als Beförderung in alle (unaufgelösten) höheren Niveaus. Hanawelt[5]) hat an der K-Kante von Kr und der L_{III}-Kante von Hg keine Struktur beobachtet (Dispersion: 70 bis 90 Volt pro Millimeter). An Xe fand er die L_I-Kante strukturlos, bei der L_{II}- und L_{III}-Kante je ein Nebenmaximum in der Entfernung 3,9 Volt (Dispersion 9,7 Volt pro Millimeter). An Zinkdampf wurde neben der K-Kante eine schwache Linie in 5,8 Volt Abstand von der Hauptkante gefunden.

Die Anregung durch Lichtabsorption ist somit — wie für die äußeren Elektronen — auch für jene aus den innersten Schalen möglich. Für solche aus den Zwischenschalen, d. h. den *äußersten abgeschlossenen Schalen unter den Valenzelektronen* fehlte bisher dieser Nachweis.

Daß außer dem Valenzelektron und jenen der Röntgenniveaus noch weitere eine Absorptionsfähigkeit für Licht besitzen, war auch aus den

---

[1]) W. Kossel, ZS. f. Phys. **1**, 119, 1920.

[2]) Arne Sandstroem, ebenda **66**, 784, 1930; vgl. auch K. Chamberlain u. G. A. Lindsay, Phys. Rev. **30**, 369, 1927.

[3]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **70**, 317, 1931.

[4]) D. Coster u. J. H. van der Tuuk, ebenda **37**, 367, 1926.

[5]) J. D. Hanawelt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931.

Messungen von Wolfsohn[1]) an der Dispersion des Hg-Dampfes zu schließen. In der Gegend der Seriengrenze mußten starke, unbekannte Absorptionslinien mit großem f-Wert angenommen werden, um den Refraktionsverlauf im nahen Ultraviolett zu deuten. Als Ursache der starken Absorption wurde an die gleichzeitige Mitanregung des zweiten Valenzelektrons gedacht[2]).

Absorptionsspektren aus Anregung der Schale unter den Valenzelektronen sind noch nicht gesucht worden. Es mag — unausgesprochen — die Meinung bestanden haben, daß das Grenzkontinuum der Hauptserie sehr weit ins Ultraviolett reiche, und daß dadurch jede Linienabsorption jenseits der Seriengrenze verdeckt werde. Weiterhin konnte angenommen werden, daß hoch angeregte Terme jenseits der Seriengrenze leicht im Augereffekt („Autoionisation" durch Resonanz mit dem Grenzkontinuum) in ein Ion und ein Elektron zerfallen, und daß daher nur äußerst diffuse Absorptionslinien in diesem Gebiet beobachtbar seien. Solche breiten Linien — wie die beim Ar an der K-Kante von Coster und Tuuk beobachtete — würden dann besonders schwierig auf dem Grenzkontinuum erkennbar sein.

Die Breite von Linien jenseits der Ionisierungsspannung kann aus der Autoionisationswahrscheinlichkeit abgeschätzt werden, die als Analogon[3]) zur besser bekannten Prädissoziation von Molekülen angesetzt werden kann. Die Zerfallswahrscheinlichkeit ist demnach proportional der Intensität des Kontinuums für die betreffende Wellenlänge, und wenn dieses hinter der Seriengrenze steil nach Ultraviolett abfällt[4]), sind in der Entfernung von einigen Volt über der Seriengrenze schon wieder mäßig scharfe Linien zu erwarten.

Diese Überlegungen ließen Versuche zur Auffindung von Absorptionslinien jenseits der Seriengrenze aussichtsreich erscheinen. An Rubidium und Quecksilberdampf sind bereits in einer vorläufigen Mitteilung[5]) einige solche Serien beschrieben worden.

---

[1]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 634, 1930; **83**, 234, 1933.

[2]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ebenda **65**, 207, 1930.

[3]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931.

[4]) Z. B. B. Trumpy, ZS. f. Phys. **71**, 720, 1931. Aus diesen Absorptionswerten ist zu folgern, daß für Li der Bereich des Kontinuums zwischen der Seriengrenze (2299 Å) und 1500 Å etwa 30% der Gesamtabsorption (des f-Wertes) des Grenzkontinuums enthält, und für Na der entsprechende Betrag von 2412 bis 1500 Å bereits über 80% beträgt. Für schwerere Elemente mit ein oder zwei Valenzelektronen dürfte nach unseren Beobachtungen der Abfall des Absorptionskoeffizienten noch schneller erfolgen, sehr langsam dagegen für die Edelgase.

[5]) H. Beutler, Naturwissensch. **20**, 673, 1932.

Inzwischen sind diese Spektren genauer untersucht worden. *An* K-, Rb- *und* Cs-*Dampf wurden Absorptionslinien infolge der Anregung eines Elektrons aus der unter dem Valenzelektron liegenden* p^6*-Edelgasschale beobachtet und an* Zn-, Cd- *und* Hg-*Dampf wurden die Termsysteme in großer Vollständigkeit gewonnen, die aus der Absorption seitens eines d-Elektrons der Konfiguration* $d^{10}s^2$ *entstehen*[1]). Weitere Untersuchungen an Elementen aus anderen Gruppen des periodischen Systems wurden begonnen. Viele hunderte neuer Linien wurden aufgefunden und ebenso groß ist die Zahl der neuen Terme, die dadurch fixiert werden.

Bei der Analyse optischer *Emissionsspektren* sind schon *häufig einzelne Terme aus der Anregung eines inneren Elektrons* erklärt worden. Im allgemeinen ist dann dessen Bindungsfestigkeit nicht erheblich höher als die des Valenzelektrons. Besonders begünstigt sind dafür die Elemente, bei denen äußere Schalen besetzt sind, aber die Zwischenschalen noch Lücken aufweisen, wie dies beim Einbau der *d*-Schalen (Sc, Y, La und den ihnen folgenden Elementen) und bei der Auffüllung der *f*-Schale (seltene Erden) auftritt. Dann wird aus einer *unab*geschlossenen inneren Schale ein Elektron angeregt. Auch bei einer eben abgeschlossenen d^{10}-Gruppe wird die Anregung eines *d*-Elektrons noch beobachtet: bei Cu und Au liegen einige Volt über den Grundtermen $d^{10}s$ die metastabilen Terme d^9s^2 [2]) und analog sind die Spektren Zn^+, Cd^+ [3]) und Hg^+ [4]) gebaut. (Diese Terme der Funkenspektren treten als Grenzen unserer Absorptionsserien der neutralen Atome Zn, Cd und Hg auf). Einige höher angeregte Terme d^9s^2ml sind in Cu I[5]) in Au I[6]) und in Hg II[7]) aufgefunden worden.

In manchen Fällen wird eine abgeschlossene Schale angeregt, wenn „außerhalb" eine neue Schale von Elektronen mit der *gleichen* Hauptquantenzahl, aber mit größerem *l*-Wert begonnen ist. So ist in den Spektren C II, N III, O IV und in Al I, Si II, P III, S IV und Cl V je ein $^2P_{1/2,\ 3/2}$-Term vom Bau $ns(np)^2$ bekannt[8]), der zum Grundterm $(ns)^2np$-Linien emittiert. In Al I mit dem Grundterm $(3s)^23p$ sind außerdem Terme $3s\,3p\,4s$, $3s\,3p\,5s$; $3s\,3p\,3d$, $3s\,3p\,4d$ und $3s\,3p\,5d$ von Paschen[9]) fixiert worden; diese liegen sämtlich

[1]) Die Drucklegung dieser Beobachtungen ist in Vorbereitung.

[2]) W. Grotrian, Graphische Darstellung von Spektren. Berlin, J. Springer, 1928.

[3]) Y. Takahashi, Ann. d. Phys. **3**, 27, 1929.

[4]) F. Paschen, Berl. Ber. 1928, S. 536.

[5]) C. W. Allen, Phys. Rev. **39**, 42, 1932.

[6]) J. C. Mc Lennan, u. A. B. Mc Lay, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 35, 1931.

[7]) J. C. Mc Lennan, A. B. Mc Lay u. M. F. Crawford, ebenda (A) **134**, 41, 1931.

[8]) J. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 150, 1925.

[9]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **12**, 509, 1932.

über der normalen Ionisierungsgrenze. Im Sauerstoffatom mit dem Grundterm $(1s)^2(2s)^2(2p)^4\,{}^3P$ ist ein Term $(1s)^2\,2s\,(2p)^5$ jenseits der Ionisierungsspannung von Frerichs[1]) aufgefunden worden. Auch in den Spektren Na III, Mg IV und Al V ist von Soederqvist[2]) die Anregung eines $2s$-Elektrons aus $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^5$ zum Term $(1s)^2\,2s\,(2p)^6$ zur Deutung kurzwelliger Linien zwischen 380 und 278 Å herangezogen worden (siehe auch die Ableitungen von Mack und Sawyer[3]) über diese isoelektronische Reihe).

Edlén[4]) hat kürzlich eine große Reihe solcher Terme identifiziert: In C III, N IV, O V (mit dem Grundterm $2s^2$) Singulette und Triplette aus $2p^2$ und $2pml$ $(l = s, p, d)$; in C II, N III und O IV mit dem Grundterm $(2s)^2\,2p$ Terme aus $?\,s\,2p^2$, $2p^3$, $2s\,2pml$ $(m = 3, 4, 5;\ l = s, p, d, f)$; in O IV außerdem: $2p^2\,3l$ $(l = s, p, d)$; in C I, N II, O III (Grundterm $2s^2\,2p^2$) Terme aus $2s\,2p^3$, $2s\,2p^2\,ml$; in O II (Grundterm $2s^2\,2p^3$) Terme ${}^2S$, ${}^2P$, ${}^2D$ und ${}^4P$ aus $2s\,2p^4$.

Ferner ist für das Spektrum des Hg die Anregung eines $(5d)$-Elektrons von Kondratjew[5]) erwogen und von Shenstone[6]) erkannt worden; auf diese Arbeiten wird unten bei der Behandlung des Hg-Spektrums eingegangen werden.

Die aus der Emission bekannten Terme, in denen ein inneres Elektron angeregt ist, liegen sämtlich unterhalb oder dicht oberhalb der betreffenden „normalen" Ionisierungsgrenze; sie erreichen im allgemeinen etwa $-15000\,\mathrm{cm}^{-1}$ an (negativen) Termwert, nur jene in Al I und in hoch ionisierten Atomen reichen bis zu $-40000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Im Gegensatz dazu überschreiten die unten in den Absorptionsspektren beschriebenen Terme die Ionisierungsspannung um Beträge bis zu $-135000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Diese Grenze ist lediglich durch die bisher angewendete Lichtquelle bedingt: nur bis zu etwa 600 Å erstreckt sich das He_2-Kontinuum, das Hopfield[7]) entdeckte, ins Ultraviolett. Nach der Entwicklung einer Lichtquelle mit weiter ins Kurzwellige reichendem Kontinuum ist es prinzipiell möglich, Absorptionsterme bis zum Anschluß an das Röntgengebiet zu fixieren.

Vermutlich wird es auch gelingen, die *Emission* aufzufinden, die *von den neuen Termen* ausgeht. Ein Nachweis der kurzwelligen Absorptionslinien als Fluoreszenzstrahlung bei Einstrahlung des He-Kontinuums dürfte, einer Überschlagsrechnung nach, an der geringen Lichtstärke scheitern, da

---

[1]) R. Frerichs, Phys. Rev. **36**, 398, 1930.
[2]) J. Soederqvist, ZS. f. Phys. **76**, 316, 1932.
[3]) J. A. Mack u. R. A. S. Sawyer, Phys. Rev. **35**, 299, 1930.
[4]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **84**, 746, 1933.
[5]) V. Kondratjew, Physik. ZS. **32**, 288, 1931.
[6]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931; A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932; vgl. auch H. Beutler, ZS. f. Phys. **84**, 289, 1933.
[7]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **36**, 789, 1930.

Aufnahmen im Vakuumgitterspektrographen nötig sind. Aussichtsreicher ist der Nachweis von längerwelligen Kombinationslinien innerhalb der neuen Termsysteme, weil diese mit lichtstarken Prismenapparaten gesucht werden können. Sehr wahrscheinlich ist es, daß allgemein bei intensiven Entladungen auch eine schwache Anregung der inneren Elektronen auftritt, so daß manche der noch ungedeuteten schwachen Emissionslinien Termsystemen aus der Anregung innerer Elektronen angehören[1]). In den meisten Fällen wird jedoch bei der Zuführung hoher Energiemengen an ein Atom mittels Elektronenstoß ein Teil der Energie zur Abtrennung eines oder mehrerer Elektronen verwendet, wie aus den Arbeiten von Bowen, Lyman, Millikan, Paschen, Sawyer, von der Siegbahnschen Schule und vielen anderen über Funkenspektren hoch ionisierter Atome zu schließen ist. Auch sprechen einige Beobachtungen dafür, daß durch Elektronenstoß auf gasförmige Atome leichter die Anregung mehrerer äußerer als die eines inneren Elektrons erfolgt.

Bei der Durchführung der Arbeit hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine kurze *Bezeichnung der neuen Termsysteme* einzuführen. Die Benennung der einzelnen Terme und der Serien bedarf natürlich der üblichen Kennzeichnung durch die einzelnen Elektronenquantenzahlen, wobei die inneren unveränderten Schalen weggelassen werden können, so z. B.

$$\mathrm{Hg}\ (5d)^{10}\,(6s)^2\ {}^1S_0 - (5d)^9\,(6s)^2\,mp\ {}^1P_1{}^0$$

oder

$$\mathrm{Cs}\ (5p)^6\,6s\ {}^2S_{1/2} - (5p)^5\,6s\,md\ (3/2^0).$$

Für die Bezeichnung der Gesamtsysteme wurde zunächst versucht, die Nomenklatur der Röntgenspektren zu übernehmen: das Spektrum erhält die Bezeichnung der Quantenzahl des inneren Elektrons, das von der Anregung erfaßt wird. Dann werden bei der Anregung der d^{10}-Gruppe die Spektren Zn (M_3), Cd (N_3) und Hg (O_3) erhalten; entsprechend aus der $(p)^6$-Gruppe **K** (M_2), Rb (N_2) und Cs (O_2); aus der äußersten $(s)^2$-Gruppe im Xenon Xe (O_1), im Thallium Tl (P_1). Durch eine solcheBenennung geht aber die nahe Beziehung der neuen Systeme zu den optischen Spektren verloren, die zu betonen für ihre Multiplizitätsverhältnisse, für die Kennzeichnung der Seriengrenzen (als Terme der Funkenspektren) und für die Abschätzung der Termwerte empfehlenswert ist. Ein Anschluß an die

[1]) Professor Paschen wies darauf hin, daß auch zur Deutung unerklärter Linien in astronomischen Lichtquellen die Anregung von inneren Elektronen zu berücksichtigen sei; insbesondere könnten die Corona-Linien der langwellige Teil einer solchen Fluoreszenz sein.

optischen Spektren muß aber auf die Kennzeichnung der Schalen verzichten, wie eben auch alle Bogenspektren mit „I", ersten Funkenspektren mit „II" usw. benannt werden.

Es sei vorgeschlagen, die neuen Spektren als I^b*-Spektren zu bezeichnen.* Die gewöhnlichen Bogenspektren denken wir uns dabei (vollständiger) als I^a-Spektren benannt. Das Bogenspektrum I ($= I^a$) bedeutet die Anregung eines Elektrons der am lockersten gebundenen Gruppe, in Hg $(5d)^{10}(6s)^2$ z. B. das System $(5d)^{10}\,6s\,ml$ $(l = s, p, d, \ldots)$; das Spektrum I^b bezeichnet die Anregung der nächsten Schale bei unversehrter äußerer Gruppe, also Hg I^b ist das System $(5d)^9(6s)^2\,ml$ $(l = s, p, d, \ldots)$. In Fortführung dieses Verfahrens können noch tiefer liegende Schalen mit den Indizes $c, d, \ldots$ gekennzeichnet werden.

Aus der Anregung der K-Gruppe in Argon nach Coster und van der Tuuk[1]) könnte bei gesteigertem Auflösungsvermögen ein Termsystem $1s\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)^2\,(3p)^6 \cdot ml$ erhalten werden, das entsprechend als Ar I^e zu bezeichnen wäre. Auch für Funkenspektren ist das Verfahren geeignet. Terme aus der Anregung eines $2s$-Elektrons zur Konfiguration $(1s)^2\,2s\,(2p)^6$ sind in O dem O I^b; Terme $(1s)^2\,2s\,(2p)^6$ in Na^{++} dem Na III^b, in Mg^{+++} dem Mg IV^b, in Al^{++++} dem Al V^b-Spektrum zugehörig. Auch die erwähnten Terme d^9s^2 und $d^9s\,ml$ in Cu und Au gehören den I^b-Spektren an, die entsprechenden in Zn^+, Cd^+ und Hg^+ den II^b-Spektren.

Für die „Erweiterungen" der Spektren, die aus der gleichzeitigen Anregung der zwei am wenigsten fest gebundenen Elektronen entstehen, könnte man an die abgekürzte Bezeichnung „I^2" denken; solche Niveaus wurden häufig auch als „gestrichene Terme" bezeichnet. Mg I^2 bedeutet dann das System $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6\,ml_1\,nl_2$ $(l_1 = s, p, d, \ldots;\ l_2 = s, p, d, \ldots)$ und Al II^2 das gleiche Termsystem im Al^+. Möglicherweise ist es nicht so lohnend, diese Bezeichnung einzuführen, da die meisten Linien zu den I^2-Termen von normalen Termen des Bogenspektrums ausgehen und nur viel seltener Linien innerhalb des I^2-Systems beobachtet worden sind.

Die allgemeinen Züge der neuen Termsysteme („I^b"*-Spektren*). Die *Intensität* der neuen Absorptionslinien ist von derselben Größenordnung wie die in den Hauptserien der betreffenden Elemente; bei ungefähr den gleichen Metalldampfdrucken werden beide auf den Spektralaufnahmen bemerkbar. Dagegen bleiben die Grenzkontinua, die bei Zn, Cd und Hg in dem aufgenommenen Wellenlängenbereich liegen, an Intensität weit hinter den Absorptionslinien zurück.

Auffallend an den Absorptionsaufnahmen bei 1000 bis 600 Å war der Befund, daß bei den untersuchten Elementen fast alle Linien sich in das Termsystem aus der Anregung eines „inneren" Elektrons einordnen ließen. Im untersuchten Wellenlängengebiet sind nämlich bei Zn, Cd, Hg und Cs auch solche Serien zu erwarten, die aus der gleichzeitigen Anregung der

[1]) D. Coster u. J. H. van der Tuuk, l. c.

beiden äußersten Elektronen entstehen. Übergänge dieses Typus sind schon häufig beobachtet worden, besonders bei den Erdalkali-Bogenspektren [und den diesen entsprechenden Funkenspektren[1])], in zahlreichen Serien von Paschen im Be I[2]); dort sind es häufig recht intensive Linien. Für solche „Doppelsprünge" bleiben in unserem Spektralgebiet nur schwache, meist sehr diffuse Linien übrig[3]), deren Absorption zu einem Wert von $< 1\%$ der Gesamtabsorption aus der Anregung eines inneren Elektrons zu schätzen ist.

Das auffallende Intensitätsverhältnis in der optischen Anregung dieser beiden abnormen Elektronenübergänge läßt sich auf Grund von Messungen an der anomalen Dispersion bestätigen. Es sind zwei verschiedene Beobachtungen zu kombinieren: Am Ca wurde der f-Wert (Zahl der klassischen Dispersionselektronen im Atom) der Resonanzlinie ($1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$) 4226 Å zu 35000mal größer gefunden[4]) als der f-Wert der Linien 2617,8 und 2541,8 Å, die aus dem gleichzeitigen Sprung der beiden Valenzelektronen entstehen. Beim Hg hingegen[5]) beträgt der f-Wert der ersten Linie aus der Anregung eines inneren Elektrons (1301,0 Å) etwa 1,7, jener der stärksten Resonanzlinie 1849 Å ($^1S_0 - 2\,^1P_1$) nur 1,19. Es ist aus der Analogie des äußeren Aufbaues im Ca- und im Hg-Atom, $(4s)^2$ bzw. $(6s)^2$, zu vermuten, daß auch beim Hg die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen aus dem Grundterm (bei 879 Å und kürzeren Wellen) nur eine geringe optische Übergangswahrscheinlichkeit hat[6]).

Die überragende Intensität der Linien aus der Anregung eines inneren Elektrons im Vergleich zu jenen aus dem Simultansprung von zwei Elektronen, wie sie im Absorptionsspektrum auftritt, steht also in Übereinstimmung mit diesen Befunden[7]).

---

[1]) W. Grotrian, l. c.

[2]) F. Paschen, Berl. Ber. 1928, S. 574; F. Paschen u. G. Kruger, Ann. d. Phys. **8**, 1005, 1931.

[3]) Einige Anhaltspunkte sprechen dafür, daß beim Hg Terme der Konfiguration $(5d)^{10}\,6p\,ms$ und $(5d)^{10}\,6p\,md$ erhalten worden sind, jedoch sind weitere Versuche mit noch längerer Absorptionsschicht zur Sicherung notwendig.

[4]) A. Filippov u. M. Kremenewsky, Physik. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 299, 1932.

[5]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **83**, 234, 1933.

[6]) Neue Beobachtungen an der Absorption von Ar, Kr und Xe bei 1100 — 700 Å zeigen, daß die Absorptionsintensität in den Serien zur oberen Grenze $^2P_{1/2}$ sprunghaft um Zehnerpotenzen größer wird, wenn die untere Grenze $^2P_{3/2}$ passiert wird. Deshalb ist es möglich, daß nicht die Linie 1301,0 sondern 1126,6 Å als Absorptionsstelle den f-Restwert der Refraktion des Hg-Dampfes im Ultraviolett bewirkt.

[7]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Soeben wurde von A. Filippov und W. Prokofjew (ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933) in Tl-Dampf eine Absorptionslinie 2210 Å beschrieben, deren f-Wert 0,0050 beträgt, und die nicht in die normalen

Die Entscheidung für die Deutung der Beobachtungen als Anregung eines inneren Elektrons folgt aus der Analyse der intensiven Serien und ihrer Grenzterme. Die *Grenzen der neuen Termsysteme* sind angeregte Terme aus dem Funkenspektrum des betreffenden Elementes. Der Zusammenhang zwischen dem Bogenspektrum, dem I^b-Spektrum und dem Funkenspektrum ist in der Fig. 1 schematisch dargestellt: Das Bogenspektrum endet beim Grundzustand des Ions; beim Alkalimetall z. B. wird aus dem Grundterm $p^6 s$ des Atoms das lockerste s-Elektron angeregt und schließlich entfernt, so daß das Ion p^6 übrigbleibt. Wird dagegen eins der p-Elektronen angeregt und schließlich losgelöst, so bleibt die Konfiguration $p^5 s$ des Ions übrig. Diese könnte auch nach Entfernung des s-Elektrons — also innerhalb des Funkenspektrums — aus dessen Grundterm durch den Übergang $p^6 \rightarrow p^5$ optisch erzeugt werden. Zu dem Grenzterm $p^5 s$ des Alkali-I^b-Spektrums führen also vom Term $p^6 s$ zwei Wege: Die direkte Ablösung eines inneren p-Elektrons, oder die Ablösung des lockersten s-Elektrons und darauf folgende Anregung eines Rumpfelektrons zu dem Platze, den das lockerste Elektron einnahm ($p^6 \rightarrow p^5 s$). Der Grenzterm des I^b-Spektrums ist also in diesem Falle ein normaler Term des II-Spektrums, weil bei den Alkalimetallatomen nur *ein* äußeres Elektron vorhanden ist, das im Grundterm des Ions abgelöst ist.

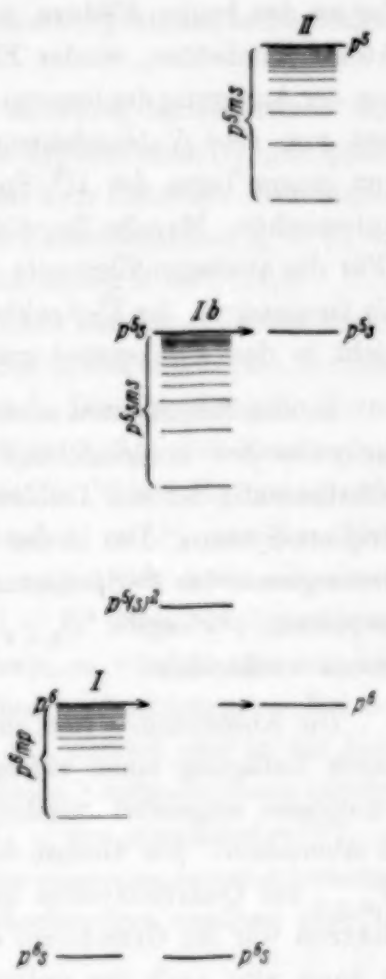

Fig. 1.
Beziehung des neuen Spektrums I^b zu dem Bogenspektrum I und dem Funkenspektrum II eines Alkalimetalls (schematisch).

Tl I-Serien paßt. Als Deutung wird die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen aus dem Grundzustand angenommen. — Dieser Ansicht kann nicht zugestimmt werden: der f-Wert von $^1/_{200}$ ist zu hoch für einen Sprung von zwei Elektronen. Eine Überschlagsrechnung zeigt auch, daß die Linie aus $(6s)^2\, 6p \rightarrow 6s\, 7s\, 7p$ im Gebiet von 1000 — 800 Å liegt, nicht bei 2210 Å. Es ist wahrscheinlich, daß 2210 Å ein Glied der normalen Absorptionsserie ist (statt 2207,13 Å, das bisher als $^2P_{1/2}\,(6p) \rightarrow {}^2S_{1/2}\,(10s)$ angenommen wurde, weil dann der Verlauf der Intensitäten mit wachsender Gliednummer monoton wird) und daß 2207 Å mit $f = 0{,}0086$ den Übergang $^2P_{1/2}\,(6s)^2\, 6p \rightarrow {}^4P_{1/2}\, 6s\,(6p)^2$ bedeutet. Experimente zur Prüfung dieser Annahme sind im Gange.

Sind dagegen zwei gleichwertige äußere Elektronen im Grundzustand des Atoms anwesend (z. B. $d^{10}\,s^2$ in Zn, Cd, Hg), dann bleibt eins von diesen im Grundterm des Ions $d^{10}\,s$ erhalten und wird im Funkenspektrum (II) weiter zu $d^{10}\,ml$ angeregt. Im normalen II-Spektrum tritt kein Term auf, der an den beiden Plätzen, welche die Valenzelektronen im Grundterm des Atoms innehatten, wieder Elektronen enthält. Ein solcher Term ist nur aus der Anregung der inneren Schale erhältlich: $d^{10}\,s \to d^9\,s^2$. Bei Anwesenheit von zwei Valenzelektronen wird also die Grenze des I^b-Spektrums von einem Term des II^b-Spektrums gebildet. Diese sind für die bisher untersuchten Metalle Zn, Cd und Hg aus den Funkenspektren bekannt. [Für die analogen Elemente der Konfiguration $p^6\,s^2$ (Mg, Ca, Sr, Ba) sind als Grenzterme der I^b-Spektren die II^b-Terme $p^5\,s^2$ zu erwarten, die noch nicht in den Funkenspektren aufgefunden worden sind.]

In den Einzelheiten sind die Spektren sehr kompliziert, weil die *Termaufspaltungen* berücksichtigt werden müssen. Das Bogenspektrum der Alkalimetalle ist ein Dublettsystem, ihr Funkenspektrum ein Singulett-Triplett-System. Das in der Fig. 1 einfach gezeichnete Niveau $p^5 s$, das die Seriengrenze des I^b-Spektrums bildet, ist in Wirklichkeit in vier Terme aufgespalten: $p^5 s$ ergibt ${}^3P_{0,1,2}$ und ${}^1P_1$. Es ist also eine vierfache Seriengrenze vorhanden.

Die Absorptionsserien, die dorthin konvergieren, können (nach Hund) durch Zufügung eines weiteren („Leuchtelektrons") zu den Grenzkonfigurationen abgeleitet werden. Die *Multiplizitätsbeziehungen* sind sofort zu übersehen: Zur Grenze ${}^1P_1$ läuft ein Dublettsystem, zu den Grenzen ${}^3P_{0,1,2}$ ein Quartettsystem und ein (zweites) Dublettsystem. Das Leuchtelektron war im Grundterm der Absorption eines der sechs p-Elektronen, es kann also nach der optischen Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ in ein s- oder ein d-Elektron übergehen. Dadurch ergibt sich wieder eine höhere Mannigfaltigkeit von Absorptionsserien im I^b-Spektrum gegenüber dem Bogenspektrum eines Alkalimetalls: insgesamt treten im I^b-Spektrum 17 Absorptionsserien zu den vier Grenzen auf, im I-Spektrum des Alkalis sind nur zwei Serien zu einer gemeinsamen Grenze möglich.

Bei den Elementen Zink, Cadmium und Quecksilber liegt unterhalb der s^2-Gruppe der Valenzelektronen eine abgeschlossene d^{10}-Schale. Die optische Anregung eines dieser d-Elektronen liefert die Termserien $d^9\,s^2\,mp$ oder $d^9\,s^2\,mf$ (wegen $d \to p$ oder f infolge $\Delta l = \pm 1$ für das einzelne Elektron), mit der Grenze $d^9\,s^2$. Diese Konfiguration bedeutet zwei Terme ${}^2D_{5/2}$ und ${}^2D_{3/2}$, die als „verkehrtes" Dublett (${}^2D_{5/2}$ liegt tiefer als ${}^2D_{3/2}$)

aus den Funkenspektren der betreffenden Atome bekannt sind[1]). Die Multiplizitätsbeziehungen sind hierbei: das I^b-Spektrum ist — wie das I-Spektrum — ein Singulett-Triplett-System, das aber zu zwei Grenzen konvergiert. Während die Absorption des Bogenspektrums zwei Serien zu einer gemeinsamen Grenze zeigt, ergibt das Ib-Spektrum sechs Serien, von denen je drei zu einer Grenze laufen.

Kopplungsbeziehungen. Beim Auftreten mehrerer Seriengrenzen sind im allgemeinen die hoch angeregten Terme eines Systems nach (jj)-gekoppelt, d. h. im Leuchtelektron und im Rumpf setzen sich zunächst Bahnimpuls (l_1, l_2) und Spin (s_1, s_2) zu Gesamtimpulsen des Einzelelementes $j_1 = (l_1, s_1)$ und $j_2 = (l_2, s_2)$ zusammen, diese bilden dann weiter $J = (j_1, j_2)$.

Außer der Zahl der Grenzen läßt die Anzahl der auftretenden Serien Rückschlüsse zu auf die Kopplung der Elektronen in den angeregten Termen, schon bevor die genauen Termlagen bekannt sind. Die Kopplung der Terme nach Russell-Saunders, $J = (L, S)$ mit $L = (l_1, l_2)$ und $S = (s_1, s_2)$, würde nämlich für den Grundterm $d^{10}\,s^2\,{}^1S_0$ des Zn, Cd und Hg nur optische Kombination mit Termen $m\,{}^1P_1$ und (schwächer) $m\,{}^3P_1$ aus den Konfigurationen $d^9\,s^2\,mp$ und $d^9\,s^2\,mf$ erlauben wegen der Auswahlverbote: $\Delta L = 1$, $\Delta j = 1, 0$ $(0 \to 0$ verboten) und $\Delta l = 1$. Diese Konfigurationen bilden aber nur je eine $m\,{}^1P_1$- und $m\,{}^3P_1$-Serie, es würden also nur vier Serien erscheinen dürfen — gegenüber den fünf beobachteten. — Bei den Alkalimetallen können die Grundterme ${}^2S_{1/2}$, $p^6\,s$ optisch nur in die Konfigurationen $p^5\,s\,ms$ oder $p^5\,s\,md$ übergehen. Beide Konfigurationen ergeben in Russell-Saunders-Kopplung je einmal $m\,{}^4P^0_{1/2,\,3/2}$ und je zweimal $m\,{}^2P^0_{1/2,\,3/2}$, so daß also nur 12 Serien (die vier Interkombinationsserien davon schwächer) in Absorption erscheinen dürften. Die Beobachtungen ergaben aber bei Rb und Cs eine weit größere Termanzahl.

Dieser Reichtum der Spektren an Absorptionsserien läßt darauf schließen, daß die normalen Kopplungsverhältnisse nicht vorliegen. Beim Vorherrschen von (jj)-Kopplung dagegen besteht kein gequantelter Wert für den Gesamtbahnimpuls L und den Gesamtspin S der Elektronen, folglich auch keine Auswahlregel für ΔL. So ergibt sich als Anzahl der möglichen Absorptionsserien bei Hg, Cd und Zn die Zahl 6 (außer den oben genannten noch zwei weitere zu Termen, die nach Russell-Saunders als $m^3\,D_1$ zu bezeichnen wären) und für die Alkalimetalle 17 (zu den 12 genannten Termen noch zweimal $m\,{}^2D_{3/2}$ und je einmal $m\,{}^4D_{1/2,\,3/2}$ und $m\,{}^4F_{3/2}$). Diese Zahlen stimmen mit den Befunden überein: in der Cd-Gruppe sind fünf

[1]) S. oben S. 498.

Serien sicher, bei den Alkalien (wesentlich Cs) sind 15 sicher, zwei sehr schwach beobachtet worden. Eine abnorme Schwäche einiger Serien ist aber schon in einigen Fällen gefunden worden[1]), in denen aus der Analyse auch des Zeemaneffektes eine (jj)-Kopplung anzunehmen ist. Vermutlich liegt bei den meisten I^b-Spektren eine gemischte Kopplung vor, die sich in einigen Fällen genauer beschreiben läßt (s. unten).

Termabschätzung. Im Verlauf der Analyse der I^b-Spektren hat es sich gezeigt, daß die Werte der neuen Terme in sehr guter Annäherung abgeschätzt werden können. Es wurden dazu zwei Methoden angewendet. Die erste, auf die Herr Professor Paschen liebenswürdigerweise hinwies, ist die Übertragung des Verfahrens bei der Abschätzung von Spektren aus der gleichzeitigen Anregung von zwei Elektronen. Die Terme des Hg I^b-Spektrums, zum Beispiel $(5d)^9\,(6s)^2\,mp$, bedeuten die Anlagerungsenergie des mp-Elektrons an die Grenzniveaus $Hg^+\,(5d)^9\,(6s)^2\,{}^2D_{5/2,\,3/2}$. Diese wird nun näherungsweise gleichgesetzt der Anlagerungsenergie des mp-Elektrons im Hg I-Spektrum, also an $Hg^+\,(5d)^{10}\,6s\,{}^2S_{1/2}$. Für die hohen Terme (mit großem m-Wert) ist die so erreichte Annäherung recht gut, sie wird mit sinkendem m immer schlechter; das gleiche gilt für die Spektren Zn I^b und Cd I^b, die man aus dem analogen Vergleich zu Zn I und Cd I gewinnt. Auch die Werte der Terme $d^9\,s^2\,mf$ werden in allen diesen Fällen gut wiedergegeben. Dagegen versagt dieses Verfahren für die I^b-Spektren der Alkalimetalle.

Eine andere Methode[2]) der Abschätzung vergleicht die I^b-Spektren nicht mit den *Bogenspektren* des gleichen Elements, sondern mit jenen *des im periodischen Systems jeweils folgenden Elementes*. Das heißt also z. B. beim Quecksilber: es wird die Reihe $(5d)^9\,(6s)^2\,mp$ des Hg I^b mit der $(5d)^{10}\,(6s)^2\,mp$ des Thalliums I, nicht mehr mit $(5d)^{10}\,(6s)\,mp$ des Hg I verglichen. Der Unterschied ist folgender: Während im Hüllenaufbau ein Unterschied zwischen Hg I^b und Tl I erst unterhalb der gleichen $(6s)^2$-Schalen in den d-Schalen besteht, da dort nur $(5d)^9$ statt $(5d)^{10}$ vorhanden ist, differieren Hg I^b und Hg I schon weiter außen: es ist $6s$ an Stelle von $(6s)^2$ vorhanden, also schon in größerer Nähe des Leuchtelektrons mp besteht eine wesentliche Verschiedenheit in der Feldverteilung.

Der Vergleich der nach beiden Methoden berechneten Termwerte wird unten bei den einzelnen Metallen tabellarisch durchgeführt: *Ganz allgemein*

---

[1]) So sind im Rb^+-Spektrum von den fünf möglichen Kombinationen mit dem ${}^1S_0$-Grundterm nach O. Laporte, G. R. Miller u. R. A. Sawyer (Phys. Rev. **38**, 843, 1931) nur drei durch Linien belegt.

[2]) D. Coster u. J. H. van der Tuuk, l. c.

ergibt die Abschätzung mit Hilfe des Bogenspektrums des folgenden Elements bessere Werte und eine gute Annäherung *auch bei den tiefsten Termen* von Zn, Cd und Hg. — Auch für die Alkalimetalle ist dies Verfahren noch gut anwendbar, wohingegen die Abschätzung aus dem Alkalibogenspektrum versagt: der Vergleich von $p^5 s\,ms$ (bzw. $p^5 s\,md$) des I^b mit $p^6 s\,ms$ (bzw. $p^6 s\,md$) der Erdalkalispektren weist nur geringe Unterschiede auf gegenüber jenem mit $p^6\,ms$ (bzw. $p^6\,md$), was ohne weiteres aus der Feldverteilung evident ist.

Diese zweite Methode wurde von Coster und van der Tuuk[1]) dazu entwickelt, um die Linienaufspaltung an der K-Kante des Argons abzuschätzen und zu deuten. Aus den Erfahrungen an den I^b-Spektren ist auf eine quantitative Gültigkeit dieses Verfahrens bei den Röntgenspektren zu schließen, da dort die Verschiedenheiten der Atomrümpfe erst in noch tieferen Schalen liegen, wie der Vergleich zwischen Ar I^c $1s\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)^2\,(3p)^6\,ml$ und K I $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)^2\,(3p)^6\,ml$ ergibt. Ferner ist gemäß den Erfahrungen an den I^b-Spektren anzunehmen, daß auch bei einer linienhaften Röntgenabsorption der l-Wert des Einzelelektrons sich nur um ± 1 ändert, so daß also das $1s$-Elektron aus dem Argon nur in den Bahnen $4p$, $5p$, $6p$, ..., landen kann; diese Frage hatten Coster und van der Tuuk offen gelassen. Eine Zusammenstellung der beobachteten Aufspaltungen an Röntgenkanten und den Werten, die aus den Bogenspektren der jeweils im periodischen System folgenden Elemente zu erwarten sind, sei angegeben.

Hanawelt[2]) hat dagegen aus seinen Beobachtungen geschlossen, daß als Abstand der Absorptionsmaxima an den Röntgenkanten die Ionisierungsspannung der im periodischen System folgenden Elemente erscheint.

Element	Röntgenkante	Beobachtete Aufspaltung	Übergang	Aufspaltung im Bogenspektrum
Ar	K	1,7 Volt	$1s \to mp$	K: $2p$—$3p$: 1,45 Volt $2p$—$4p$: 1,97 $2p$—∞: 2,72
Kr	K	—	$1s \to mp$	Rb: $2p$—$3p$: 1,36 $2p$—$4p$: 1,85
Xe	L_I	—	$2s \to mp$	Cs: $2p$—$3p$: 1,30 $2p$—$4p$: 1,73
	L_{II}	3,9	$2p \to ms$ oder	Cs: $1s$—$2s$: 2,29 $1s$—$3s$: 3,00
	L_{III}	3,9	$2p \to md$	$1s$—$3d$: 1,80 $1s$—∞: 3,38
Zn	K	5,8	$1s \to mp$	Ga: $2p$—$3p$: 3,90 $2p$—$4p$: 4,96 $2p$—∞: 5,92
Hg	L_{III}	—	$2p \to ms$ $2p \to md$	Tl: $2s$—$3s$: 1,50 $2s$—$4s$: 2,06 $2s$—$3d$: 1,18 $2s$—∞: 2,81

[1]) D. Coster u. J. H. van der Tuuk, l. c.
[2]) J. D. Hanawelt, l. c.

Natur der Terme. Die Absorptionslinien der I^b-Spektren sind in vielen Serien unscharf. Da der Ausgangsterm der stabile Grundterm des Atoms ist, muß eine *Diffusität der Linien* einer *Unschärfe der angeregten Terme* zugeschrieben werden.

Die nähere Betrachtung zeigt, daß in einer solchen Serie die Terme um so diffuser sind, je tiefer sie liegen, d. h. je weniger sie oberhalb der Seriengrenze des Bogenspektrums gelegen sind. Unterhalb dieser „normalen" Ionisierungsgrenze des Atoms, also im Bereich des diskreten Bogenspektrums, liegende Terme des I^b-Spektrums sind dagegen völlig scharf, wie z. B. der Term $(5d)^9\,(6s)^2\,6p\,{}^1P_1$ im Hg, solche geben lediglich zu starken Störungen der Termwerte gleicher Symmetrie des Bogenspektrums Anlaß.

Dieses Verhalten ist von Shenstone[1]) nach Beobachtungen im Cu-Spektrum aus der Analogie zu den Regeln für die Prädissoziation und Störungen in Bandenspektren[2]) abgeleitet worden: Terme oberhalb der Ionisierungsspannung können strahlungslos durch Augereffekt in ein normales Ion und ein freies Elektron (mit Relativenergie) dann zerfallen, wenn die Symmetriezahlen des Terms (Multiplizität S, Gesamtimpuls J, Bahnimpuls L, und Spiegelungsfunktion gerade oder ungerade) mit denen eines Kontinuums über der Seriengrenze übereinstimmen. Dabei ist anzunehmen, daß an jede diskrete Serie unterhalb der Grenze sich oberhalb ein Kontinuum mit den gleichen Symmetrieeigenschaften anschließt.

Für diese Gesetzmäßigkeit haben sich hier einige sehr schöne Bestätigungen ergeben. So sind in den Bogenspektren von Zn, Cd und Hg Serien P und D vorhanden; die P-Serien sind ungerade, die D-Serien gerade. [Die Konfiguration $d^{10}sp$ enthält *ein* Elektron mit ungeradzahligem l-Wert, die $d^{10}sd$ nur Elektronen mit geraden l-Werten. Ein Term ist nur dann ungerade, wenn er eine ungerade Anzahl von Elektronen mit ungeradzahligem l-Wert enthält[3]).] Es ist also in Zn I, Cd I und Hg I ein ungerades P^0-Kontinuum und ein gerades D-Kontinuum über der Seriengrenze vorhanden. Die Terme des I^b-Spektrums, die durch Absorption aus dem geraden Grundterm ${}^1S_0$ auftreten, sind sämtlich streng ungerade (s. oben S. 504) P^0- und D^0-Terme, wenn wir Russell-Saunders-Kopplung in Mitwirkung treten lassen. Auffallenderweise sind die Absorptionslinien zu den P^0-Termen sehr diffus, besonders zu den tieferen, jene zu den D^0-Termen dagegen scharf. Die Theorie von Shenstone liefert die Deutung: Die

[1]) A. G. Shenstone, l. c.
[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **62**, 300, 1930.
[3]) E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 883, 1927.

ungeraden P^0-Terme können in das ungerade P^0-Kontinuum „autoionisieren", die ungeraden D^0-Terme finden dagegen nur ein gerades D-Kontinuum vor und zerfallen infolgedessen um Zehnerpotenzen langsamer, sie bleiben scharf.

So auffallend diese Erscheinung als Stütze für die Shenstonesche Theorie ist, so haben sich in anderen Einzelheiten Schwierigkeiten für den Zusammenhang zwischen den Symmetrieeigenschaften der normalen Serien und jenen der diffusen und scharfen Terme über der Grenze ergeben. Besonders sind dies Fälle, in denen Kontinua sich an eine mehrfache Seriengrenze aus der Multiplizität des Ionenterms anschließen.

In den Absorptionsspektren von Kr I und Xe I konvergieren die Serien zu $(p)^5$, also zu dem $^2P_{3/2}$ und (dem höheren) $^2P_{1/2}$-Zustand des Ions. Im Bereich zwischen den Seriengrenzen kann Prädissoziation eintreten, die nach White[1]) sämtliche Terme, also auch die beiden zu $^2P_{1/2}$ laufenden Absorptionsserien erfassen sollte. Die Experimente zeigen indessen, daß je eine Serie relativ scharf bleibt, eine zweite sehr diffus wird[2]). — In den I^b-Spektren von Zn, Cd und Hg sind zwei entsprechende Grenzen von Absorptionsserien vorhanden: $(d)^9\,(s)^2$ bildet $^2D_{5/2}$ und (höher) $^2D_{3/2}$ des Ions. Auffallenderweise bewirkt das Passieren der $^2D_{5/2}$-Grenze keine neue Diffusität in den Termen $(d)^9\,s^2\,mp$ und $(d)^9\,s^2\,mf$, die zur höheren $^2D_{3/2}$-Grenze laufen, obgleich dies nach der Shenstoneschen Theorie und nach den Erfahrungen an den Edelgasen wenigstens teilweise eintreten sollte.

Es kann erst nach weiteren Versuchen an eine Erklärung dieses Verhaltens herangegangen werden; vielleicht ist die Intensität des Kontinuums, die für den Zerfall maßgebend ist, in den beiden erwähnten Fällen um Zehnerpotenzen verschieden, vielleicht sind auch die besonderen Kopplungsbedingungen stark unterschiedlich, obwohl beide Male weder (LS)- noch (jj)-Kopplung vorliegt. Vermutlich wird zur Klärung eine Untersuchung der Auswahlregeln für Autoionisation bei intermediärer Kopplung $\{(s_1 l_1)\, s_2\}\, l_2$ und $\{(s_1 s_2)\, l_1\}\, l_2$ durchzuführen sein.

Shenstone hat die höheren Glieder der Serie $(d)^9\,(s)^2\,mp$ des Hg mit dem Auftreten der *Ultraionisierungspotentiale*[3]) in Verbindung gebracht. Die Vermessung der Absorptionslinien zeigt, daß keinerlei energetische Koinzidenz besteht[4]). In Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen

---

[1]) H. E. White, Phys. Rev. **38**, 2016, 1931.

[2]) Die Einzelheiten dieser Spektren werden in Kürze publiziert werden.

[3]) P. T. Smith, Phys. Rev. **37**, 808, 1931; E. O. Lawrence, ebenda **28**, 947, 1926.

[4]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Von R. G. Loyarte u. M. H. de Bose werden soeben einige Ultraionisierungsspannungen angegeben, die mit Absorptionslinien stimmen. Diese Potentiale sind aber jedenfalls die am schwächsten (in diesem Gebiet) ausgeprägten. Phys. ZS. **34**, 589, 1933.

möchten wir glauben, daß durch Elektronenstöße auf Atome viel leichter gleichzeitig zwei äußere Elektronen angeregt werden können als ein einzelnes inneres Elektron. Die Ultraionisierungspotentiale seien deshalb der Simultananregung von zwei Elektronen zugeschrieben, wie dies für die Anregungsspannung 11,07 Volt von Foard[1]) bereits geschehen ist.

Versuchsanordnung. Im Gebiet unter 1000 Å sind schon einige Untersuchungen über Absorptionsspektren durchgeführt worden, bei denen allerdings nicht die Linienabsorption von Atomen gesucht wurde.

Cuthbertson[2]) hat als Lichtquelle einen Kohlebogen benutzt, der zahlreiche Linien zwischen 1200 und 400 Å emittiert; in den Vakuumspektrographen (mit 50 cm Konkavgitter) wurden absorbierende Gase bei variablen Drucken eingefüllt. So stellte er eine kontinuierliche Absorption der Edelgase He, Ne, Ar, Kr und Xe über ihren Seriengrenzen fest und bestätigte die Absorptionsstellen, die er für diese Gase aus Refraktionsbeobachtungen im Sichtbaren berechnet hatte. Ladenburg, van Voorhis und Boyce[3]) verwendeten eine unkondensierte Entladung in einer Kapillare mit 0,1 mm He (und einigen Verunreinigungen) als Linienlichtquelle und beobachteten damit in Sauerstoff, den sie in Drucken von 0,002 bis 0,25 mm in den Spektrographen (2 m-Gitter) einfüllten, ein breites Absorptionsgebiet von 1100 bis 300 Å.

Eine kontinuierliche Lichtquelle für das Gebiet 1100 bis 600 Å ist von Hopfield[4]) im He_2-Kontinuum entdeckt worden, das aus einer schwach kondensierten Entladung durch He von einigen Millimetern Druck emittiert wird. Hopfield hat auch mit dieser Lichtquelle als Hintergrund Absorptionsspektren aufgenommen. Er füllte H_2[5]), O_2[6]) und N_2[7]) in den Spektrographen (50 cm-Gitter) und beobachtete ausgedehnte Bandensysteme in den genannten Molekülgasen. Mit ungefähr gleicher experimenteller Anordnung hat dann Henning[8]) im 1 m-Gitterspektrographen die Absorption von H_2O, CO und CO_2 bei 1000 bis 600 Å untersucht; er fand Bandensysteme und kontinuierliche Bezirke. Für die Rydbergserien

---

[1]) Castle W. Foard, Phys. Rev. **35**, 1187, 1930.

[2]) C. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 650, 1927.

[3]) R. Ladenburg, C. C. van Voorhis u. J. C. Boyce, Phys. Rev. **40**, 1018, 1932.

[4]) J. J. Hopfield, ebenda **35**, 1133, 1930; **36**, 784, 1930.

[5]) J. J. Hopfield, Nature **125**, 927, 1930.

[6]) J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **72**, 133, 1930.

[7]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **36**, 789, 1930.

[8]) H. J. Henning, Ann. d. Phys. **13**, 599, 1932.

von Banden in N_2 und CO_2 wurde eine Deutung[1]) auf Grund der Beobachtungen an Absorptionsspektren von Atomen vorgeschlagen.

Die Anregung der äußersten abgeschlossenen Schale, die unmittelbar unter den Valenzelektronen liegt, ist bei den zur Untersuchung herangezogenen Elementen, die wegen ihrer leichten Verdampfbarkeit zu Atomgasen gewählt wurden, ungefähr zwischen 11 bis 20 Volt zu erwarten. Als *Lichtquelle* wurde deshalb vor allem die schwach kondensierte Entladung in Helium gewählt, die das Kontinuum von 1000 bis 600 Å (entsprechend etwa 13 bis 20 Elektronenvolt) emittiert. In einzelnen Fällen wurde zur Fixierung von diffusen Termen mit niedrigerer Anregungsspannung das H_2-Viellinienspektrum im Gebiet von 1400 bis 1000 Å oder ein diffuses Bandenspektrum in Argonentladungen bei 1200 bis 1020 Å oder auch ein analoges in Krypton bei 1300 bis 1200 Å mit Erfolg als Lichtquelle benutzt. Auch zwischen den höheren Seriengliedern der *H*-Lymanserie macht sich zwischen 980 bis 910 Å ein Kontinuum bemerkbar, das zum Aufsuchen von Absorptionslinien geeignet ist. Auf diese Weise hat man für das ganze Gebiet von 1300 bis 600 Å, entsprechend 9,5 bis 20,6 Volt geeignete Lichtquellen zur Verfügung.

Die *Entladung* wurde in einem Rohr von 80 cm Länge und 2,5 cm Weite betrieben. Als Stromquelle diente ein 220/5000 Volt-Transformator, der primär bei etwa 150 Volt mit 3 bis 3,5 Amp. belastet war. In den Sekundärkreis sind etwa 0,05 μF Kapazität und eine Funkenstrecke von etwa 2 mm geschaltet.

Zu Aufnahmen in diesem Spektralgebiet wurde ein *Vakuum-Gitterspektrograph* angewendet (Hilger) mit einem Spiegelmetallgitter (geritzte Fläche 3×5 cm^2) von 1 m Brennweite bei einer Dispersion von 17,5 Å pro Millimeter. Die Spaltbreite wurde zu 0,02 mm eingestellt. Die Platten, Format 1×6 cm^2, werden in der Kassette gebogen und geben den Bereich von 550 bis 1450 Å in guter Schärfe wieder. Mittels einer im Hochvakuum drehbaren Blende können auf jede Platte zwei Spektren nacheinander aufgenommen werden. Verwendet wurden käufliche Schumannplatten von Hilger, die feines Korn und gute Empfindlichkeit zeigen. Die Aufnahmezeit betrug je nach dem Spektralgebiet und der Dichte des absorbierenden Dampfes 10 bis 60 Minuten. Im allgemeinen wurde beim Heliumkontinuum 15 Minuten belichtet. Etwas längere Zeiten wurden für die Aufnahme der höheren Glieder ($m \sim 15$) der Absorptionsserien in dichteren Dämpfen benötigt. Beim Argonkontinuum genügten in der Nähe der stark ver-

[1]) H. Beutler, Naturwissensch. **20**, 759, 1932.

breiterten Resonanzlinie 3 Minuten, für die Gegend von 1150 Å waren 50 Minuten nötig. Das entsprechende gilt für Krypton.

Zum Plattenwechsel ist es erforderlich, den Spektrographen auf Atmosphärendruck aufzufüllen; zur Sauberhaltung des Spektrographen wurde trockener Stickstoff eingeleitet. Nach Einführung der neuen Platte konnte das 9 Liter fassende Volumen des Spektrographen mittels Ölpumpe und Quecksilber-Quarzpumpe innerhalb 10 Minuten auf $< 10^{-4}$ mm evakuiert werden, also auf einen Druck, der die Aufnahmen nicht mehr stört. Der durch Plattenwechsel verursachte Zeitverlust zwischen zwei Aufnahmen im Vakuumspektrographen beträgt etwa 30 Minuten.

Die untersuchten Metalldämpfe weisen erst bei höherer Temperatur die für Absorptionsversuche nötige Dichte auf. Es ist daher nicht angängig, den Vakuumspektrographen selbst als Absorptionsgefäß zu verwenden. Deshalb wurde ein *besonderes Absorptionsgefäß zwischen Lichtquelle und Spektrographen* eingesetzt. Dieses ist ein Rohr aus Supraxglas, 250 mm lang und 22 mm weit, das durch aufgewickelten Widerstandsdraht elektrisch heizbar ist. Temperaturen bis zu 450° (je nach dem Dampfdruck des betreffenden Metalls) wurden angewendet.

Das absorbierende Gas kann aber nicht (im Absorptionsrohr) mit Fenstern abgeschlossen werden, da kein Material bekannt ist, das für diese Wellenlängen durchlässig ist. Es muß also auf andere Weise dafür gesorgt werden, daß die absorbierende Metalldampfschicht nicht abströmt oder wegdiffundiert, weder zur Lichtquelle, um dort saubere Entladungsbedingungen einhalten zu können, noch zum Spektrographen hin, um die Kondensation des Metalldampfes im Spektrographenspalt zu verhindern. Deshalb wurde *auf beiden Seiten* des Absorptionsrohres dauernd je *ein Gasstrom in Richtung auf das Absorptionsgefäß* aufrecht erhalten (s. Fig. 2), und so der Wegdiffusion der absorbierenden Metalldämpfe entgegengewirkt. Der Lichtweg zwischen Entladung und Spektrographenspalt wird dadurch allerdings auf reichlich 1 m verlängert.

Anordnung der Hilfsapparatur. Arbeitsweise. Der Lichtweg in der Apparatur führt vom Entladungsrohr (*A*) durch das Absorptionsrohr (*B*) zum Spektrographen (*C*). Er ist zwischen *B* und *C* durch einen Hahn (*D*) verschließbar (Fig. 2). Die Apparatur gestattet

1. durch die Quecksilber-Dampfstrahlpumpe (1) das Helium durch das Entladungsrohr selbst und dann über heißes CuO und durch mit flüssiger Luft gekühlte Kohle zirkulieren zu lassen (um die vor allem aus dem Elektrodenmaterial verdampfenden Verunreinigungen zu entfernen),

2. durch die zweistufige Pumpe (2) einen Teil des Heliums kurz vor dem Absorptionsgefäß abzusaugen. Dieser Gasstrom verhindert die Diffusion des Metalldampfes aus dem Absorptionsrohr in das Entladungsrohr.

3. durch die Dampfstrahlpumpe (3) einen Gasstrom (bei F) vom Spektrographen zum Absorptionsrohr zu erzeugen, welcher der Diffusion des Metalldampfes zum Spektrographenspalt entgegenwirkt,

4. nach Einstellung der geeigneten Versuchsbedingungen (konstante Entladung, Reinheit des Gases, Metalldampfdruck) den Lichtweg zum Spektrographen durch den Hahn D zu öffnen. Dabei wird gleichzeitig durch die Bohrung im Küken des T-Hahnes D ein Weg zur Pumpe (2) freigegeben, so daß ein Druckausgleich von D zu einer Stelle vor dem

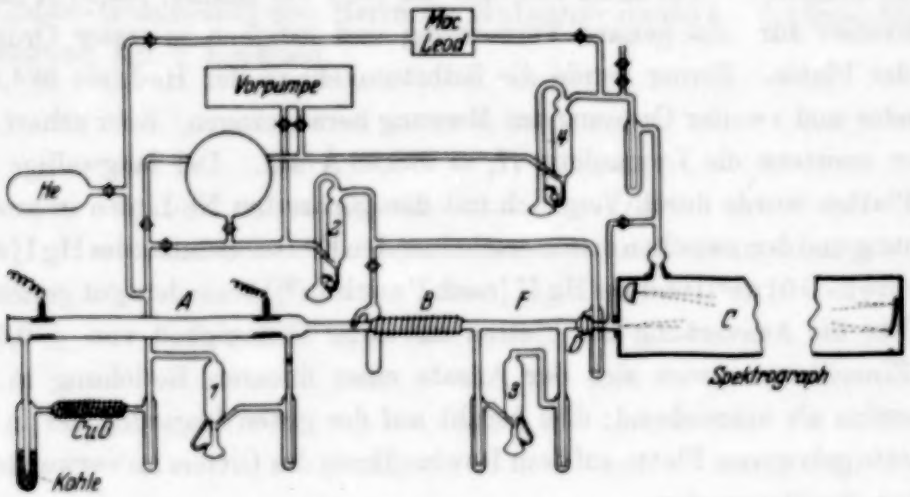

Fig. 2. Versuchsanordnung.

Absorptionsgefäß hergestellt wird. Die Pumpe (3) bewirkt dann sicher einen Gegenstrom im Gebiet F trotz des allgemeinen Druckgefälles von der Entladung zum Spektrographen.

5. Mittels der Pumpe (4) wird der Spektrograph dauernd evakuiert. Durch den Spalt strömt nämlich He ein, das in 1 bis 2 Minuten den Spektrographen auf die Hälfte des Druckes im Entladungsrohr auffüllen würde. Wenn das He dort den Druck von einigen Millimetern Hg erreicht, so ist häufig infolge der in ihm enthaltenen, aus den Elektroden und den destillierenden Metallen frei werdenden Verunreinigungen (vornehmlich H_2) in Anbetracht des im Spektrographen 2 m betragenden Lichtweges eine störende Bandenabsorption bemerkbar. Die Pumpe (4) befördert die durch den Spalt eindringenden Gase über heißes CuO und mit flüssiger Luft gekühlte Absorptionskohle in die Entladungsbahn zurück. Im Spektrographen herrscht im stationären Zustand ein Druck von $^1/_{100}$ bis $^1/_{50}$ des Betrages im Entladungsrohr.

Die gesamte Apparatur einschließlich der Rückleitung für das Helium aus dem Spektrographen in die Entladung kann mit einem besonderen Pumpensystem (Ölpumpe und Quecksilberpumpe) evakuiert werden, um nach Substanzwechsel die notwendige Sauberkeit für die Entladungs- und Absorptionsbedingungen schnell zu erreichen.

Ausmessung der Platten. Die Absorptionslinien auf den Platten wurden im Zeissschen Komparator visuell auf $\pm$ 0,002 mm vermessen. Als Eichlinien für die Berechnung der Wellenlängen der Absorptionslinien dienen Emissionslinien des Ne I nach Abbink und Dorgelo[1]), von denen $\lambda\lambda$ = 629,76, 626,82, 619,09, 618,63 und 615 59 Å in guter Schärfe in erster und zweiter Ordnung auftreten. (Das Ne ist als geringe Verunreinigung im He enthalten.) Die Linie 743,74 Å des Ne I war immer, 735,97 Å häufig zu intensiv für eine genaue Vermessung und lediglich in erster Ordnung auf der Platte. Ferner wurde die Selbstumkehr in der He-Linie 584,44 Å in erster und zweiter Ordnung zur Messung herangezogen. Sehr scharf trat ferner meistens die Lymanlinie H_∞ = 920,98 Å auf. Der langwellige Teil der Platten wurde durch Vergleich mit den genannten Ne-Linien in zweiter Ordnung und den zwischen diesen erscheinenden Emissionslinien des Hg I [nach Paschen-Götze[2])] und des Hg II [nach Paschen[3])] besonders gut gesichert.

Für die Auswertung der Platten mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,04 Å der Einzellinien erwies sich der Ansatz einer linearen Beziehung in der Dispersion als ausreichend; dies beruht auf der guten Lagerung der in der Kassette gebogenen Platte auf dem Rowlandkreis des Gitters im verwendeten Hilger-Spektrographen.

Eine unabhängige Kontrolle der Wellenlängenmessung kommt dadurch zustande, daß die aufgefundenen Linien sich zu Serien ordnen lassen, deren Grenze mit den entsprechenden Termen übereinstimmt, die aus den Funkenspektren bekannt sind.

Die meisten Absorptionslinien sind genügend scharf, einige aber breit und verwaschen; auch für diese ist lediglich der Schwerpunkt visuell vermessen worden. In Anbetracht des geringeren Interesses, das die exakte Lage und Breite der niedrigen Terme gegenüber den allgemeinen Zügen der neuen Termschemata besitzt, wurde vorläufig von der photometrischen Auswertung abgesehen, besonders da ein solches Verfahren auf Schumannplatten in diesem Wellenlängengebiet großen Schwierigkeiten begegnet.

---

[1]) J. H. Abbink u. H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **37**, 667, 1926.

[2]) F. Paschen u. R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1922.

[3]) F. Paschen, Ber. Berl. 1928, S. 536.

Die sehr schwachen Absorptionslinien sind nur mit geringerer Genauigkeit vermeßbar. Die Koinzidenz einer Absorptionslinie mit dem Einstellfaden ist nämlich im Meßmikroskop schwieriger zu erkennen als die einer Emissionslinie. Aus physiologischen Gründen gelingt die Einstellung einer dunklen Strichmarke auf eine dunkle Spektrallinie bei hellem Grund leichter als deren Einstellung auf eine helle Linie bei dem dunklen Untergrund des Kontinuums. Erst die Anwendung einer so starken Vergrößerung, daß das Plattenkorn deutlich wird, ermöglicht eine gute Messung.

Für die Ermöglichung dieser Untersuchungen sei Herrn Geheimrat Haber bestens gedankt. Herr Präsident Paschen hat den Fortgang der Arbeit durch sein förderndes Interesse und viele Ratschläge unterstützt. Der Linde-Gesellschaft und Herrn Dr. Meissner danke ich für freundliche Überlassung reiner Edelgase.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.)

Die Lichtabsorption des p-Nitrosodimethylanilins.

Von **J. F. H. Custers** und **C. J. Dippel** in Eindhoven (Holland).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1933.)

Es wird die Lichtabsorption des p-Nitrosodimethylanilins gemessen, bevor und nachdem eine äquivalente Menge Salzsäure hinzugesetzt ist. Weiter werden Angaben über die Beständigkeit der gemessenen Lösungen gemacht.

Im Laufe photochemischer Untersuchungen, bei denen wir nach einem Absorptionsfilter für das kurzwellige Licht einer Quecksilberlampe suchten, bestimmten wir die Lichtabsorption von p-Nitrosodimethylanilin p-NO $\cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ und von dem gleichen Stoff, nachdem eine äquivalente Menge Salzsäure hinzugesetzt war.

Uhler und Wood[1]) teilen über p-Nitrosodimethylanilin mit, daß eine gesättigte Lösung in einer etwa 0,2 mm dicken Schicht eine Transmissionsbande von 300 bis 375 mμ ergibt und daß alle starken Linien zwischen 324 und 363 mμ fast ungeschwächt hindurchgelassen werden; weiter befindet sich zwischen 375 und 448 mμ eine breite intensive Absorptionsbande mit einem Maximum bei 432 mμ, während von 490 bis 630 mμ wieder alles Licht passieren kann. Weil diese Autoren jedoch keine numerischen Werte mitteilen und über das kurzwellige Ultraviolett nur geschlossen werden kann, daß das Filter von 370 bis 200 mμ durchlässig ist[2]) schien es uns wünschenswert, die Lichtabsorption quantitativ zu bestimmen.

Die Lichtabsorption wurde lichtelektrisch gemessen; das Licht einer Quarz-Quecksilberdampflampe wurde in einem Quarz-Doppelmonochromator nach v. Cittert zerlegt, dessen Austrittsspalt auf der empfindlichen Fläche einer Quarz-Kaliumzelle unscharf abgebildet wurde. Das Verhältnis der Lichtintensitäten ohne und mit Küvette im Strahlengang nennen wir a, wenn die Küvette das reine Lösungsmittel enthält (Wasser),

---

[1]) H. S. Uhler u. R. W. Wood, Atlas of Absorption Spectra, Carnegie Institution of Washington, 1907.

[2]) S. auch E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, S. 106. Braunschweig, Vieweg, 1928.

und b, wenn die Küvette mit einer Lösung von p-Nitrosodimethylanilin beschickt ist. Die Absorptionskonstante ε ergibt sich aus der Formel:

$$\varepsilon = \frac{1}{c\,d} \log \frac{a}{b},$$

wobei c = Konzentration in Mol/Liter, d = Schichtdicke in Zentimeter. Wir benutzten eine Quarzküvette mit $d = 1{,}194$ cm; nur für die Wellenlängen 4047 und 4358 Å kam, wegen der starken Absorption, eine Küvette mit einer 0,0600 cm dicken Schicht zur Verwendung.

Von dem Präparat wurden 100 mg in 2 Liter Leitfähigkeitswasser gelöst, woraus sich die Konzentration $^1/_{3000}$ molar ergibt. Fig. 1 (s. auch Tabelle, I) zeigt die Absorptionskurve (I), welche gut mit den qualitativen Aussagen von Uhler und Wood übereinstimmt; außer dem Maximum bei etwa 431 mμ, das wir nicht genau festlegen konnten, weil die Meßpunkte zu weit auseinander waren, gibt es noch ein Maximum bei 275 mμ.

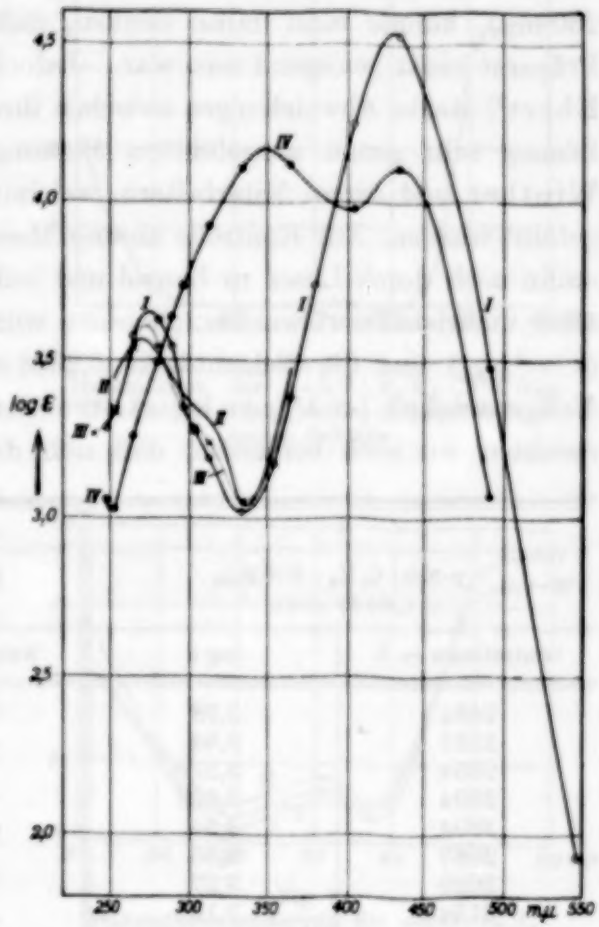

Fig. 1.
Absorption des p-NO · C_6H_4 · $N(CH_3)_2$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge. I. 1/3000 molar in Wasser. II. 0,0004 molar in Wasser. Fluorometrische und thermoelektrische Messungen von Baggesgaard-Rasmussen. III. 0,0004 molar in Wasser. Photographische Messungen von E. Schreiner. IV. 1/3000 molar in Wasser (Salzsäure hinzugesetzt).

Nachdem die Lichtabsorption bestimmt worden war, wurde uns bekannt, daß von Winther, Baggesgaard-Rasmussen und Schreiner[1]) ebenfalls quantitative Messungen am p-Nitrosodimethylanilin ausgeführt worden sind; sie untersuchten die Absorption im Wellenlängenbereich 254 bis 366 mμ mit Hilfe eines

[1]) Chr. Winther, Baggesgaard-Rasmussen u. E. Schreiner, ZS. f. wiss. Photogr. **22**, 33, 1922.

Fluorometers; ihre Lösung war 0,0004 molar, während die Schichtdicke 0,76 cm betrug. Außerdem wurden thermoelektrische Messungen angestellt, wobei die Schichtdicke 0,11 cm war. Das Mittel aus diesen beiden Meßreihen haben wir zum Vergleich in Fig. 1 mit eingetragen (II)[1]). Die Abweichungen von unseren Meßresultaten sind erheblich; weil die fluorometrischen und thermoelektrischen Meßpunkte ziemlich genau übereinstimmen (außer bei den Wellenlängen 254 und 280 mμ), könnte man daran denken, daß das von Winther benutzte Präparat nicht genügend rein war. Jedoch fanden auch v. Halban und Ebert[2]) starke Abweichungen zwischen ihren an einer verdünnten KNO_3-Lösung sehr genau ausgeführten Messungen und den Messungen von Winther und seinen Mitarbeitern, welche an einer gleichen Lösung ausgeführt wurden. Zur Kontrolle unserer Messungen ist das Nitrosodimethylanilin noch durch Lösen in Benzol und teilweise Präzipitieren mit Petroläther umkristallisiert worden; gemessen wurde bei derselben Konzentration ($c = {}^1/_{3000}$) und der Schichtdicke 0,2635 cm; innerhalb der Grenze der Meßgenauigkeit ($< 1\%$ in log ε) stimmten die Kurven überein. Weiter möchten wir noch bemerken, daß sich die obenerwähnten Schreiner-

I		II	
p-NO · C_6H_4 · $N(CH_3)_2$ 0,000 33 molar		p-NO · C_6H_4 · $N(CH_3)_2$ mit HCl 0,000 33 molar	
Wellenlänge in Å	log ε	Wellenlänge in Å	log ε
2481	3,28	2481	3,055
2537	3,34	2537	3,029
2654	3,57	2654	3,26
2804	3,625	2804	3,49
2894	3,54	2894	3,635
2967	3,35	2967	3,73
3022	3,27	3134	3,92
3134	3,19	3342	4,107
3342	3,040	3656	4,117
3553	3,17	4047	3,975
3656	3,38	4358	4,104
3805	3,73	4916	3,069
4047	4,245		
4358	4,525		
4916	3,47		
5461	1,925		

[1]) Aus den von Baggesgaard-Rasmussen mitgeteilten Extinktionswerten ε bei 1 cm Schichtdicke ergeben sich die von uns benutzten Zahlen durch Division mit c; die auf photographischem Wege erhaltenen Werte von Schreiner, die er als weniger genau angibt, werden nicht berücksichtigt.

[2]) H. v. Halban u. L. Ebert, ZS. f. phys. Chem. **112**, 344. 1924.

schen Werte unserer Kurve viel besser anschließen als diejenigen von Baggesgaard-Rasmussen (s. Fig. 1, Kurve III).

Weil wir anläßlich einer Bemerkung von Wood[1]) fürchteten, daß die Lösung sich nicht als beständig erweisen würde, haben wir versucht, diesem Einwand zu begegnen, indem wir die Lösung neutralisierten. Dazu wurden 100 mg des Präparates in 2 Liter Leitfähigkeitswasser gelöst und 0,66 cm³ Salzsäure (1 norm.) hinzugesetzt; die Konzentration war also auch jetzt wieder $^1/_{3000}$ Mol/Liter. Wie gründlich sich die Lichtabsorption dabei geändert hat, kann man aus Fig. 1 (Kurve IV) und Tabelle, II ersehen.

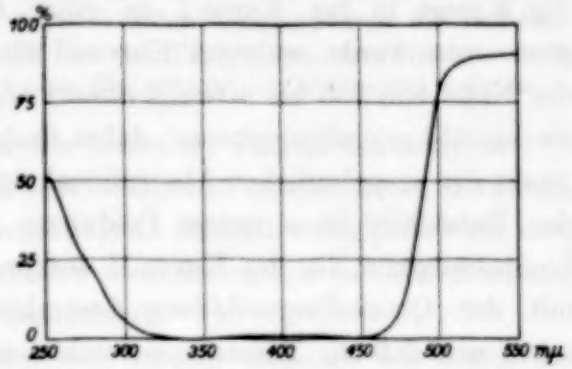

Fig. 2.
Transmission der p-NO · C_6H_4 · N(CH_3)$_2$ · HCl-Lösung (1/3000 molar) in einer 0,624 cm dicken Schicht.

Das erste Maximum bei etwa 435 mμ ist weniger intensiv geworden, und es hat sich ein starkes Maximum bei etwa 350 mμ entwickelt; dagegen ist von 286 mμ ab die Lichtabsorption kleiner als im Falle der reinen Nitrosolösung. Was mit dieser Lösung als Lichtfilter zu erreichen ist, ersieht man aus Fig. 2, wo in Abhängigkeit von der Wellenlänge die Transmission einer 0,624 cm dicken, mit einer $^1/_{3000}$ molaren Lösung versehenen Küvette aufgetragen ist. Bei 254 mμ kommt noch 50% des auffallenden Lichtes hindurch; nur bei 405 mμ ist die Transmission noch 1%. Ist man bei 254 mμ mit 40% zufrieden, so kommt bei 405 mμ nur noch $1^0/_{00}$ des auffallenden Lichtes hindurch.

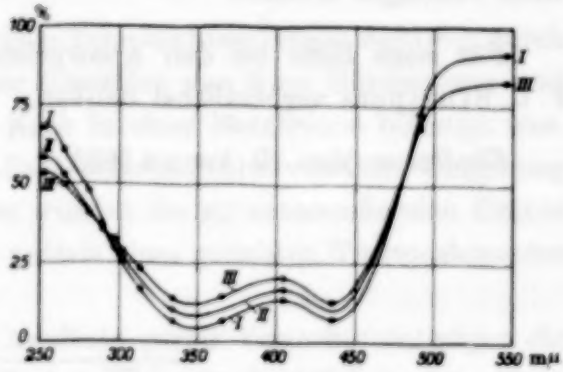

Fig. 3.
Transmissionsänderung der p-NO · C_6H_4 · N(CH_3)$_2$ · HCl-Lösung (1/3000 molar) in Abhängigkeit von der Zeit und von der Bestrahlung (Schichtdicke 0,2635 cm).

Zum Schluß möchten wir noch einiges über die Haltbarkeit der Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit und von der auffallenden Strahlung mitteilen. Die reine Nitrosolösung wurde während einer Stunde in einer

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. 5, 257, 1903.

0,2635 cm dicken Schicht mit dem Lichte einer sehr intensiven Quecksilberhochdruckentladung bestrahlt; dabei änderte sich die Absorption nicht. Auch im Laufe eines Monats erwies sich die Lichtabsorption beim Stehen (unbestrahlt) als konstant; doch wurde nach sieben Monaten gefunden, daß die Lichtabsorption im kurzwelligen Ultraviolett etwas zugenommen hatte.

Weniger konstant benimmt sich die mit HCl versetzte Lösung, wie Fig. 3 zeigt, in der Kurve I an einer frisch hergestellten Lösung aufgenommen wurde, während Kurve II 23 Tage später gemessen wurde; in der Nähe von 350 bis 400 mμ nimmt die Transmission zu, dagegen hat sie bei 254 mμ abgenommen; dabei findet man immer denselben Schnittpunkt der ursprünglichen Absorptionskurve mit der abgeänderten, was auf das Entstehen eines neuen Produktes hindeutet. Kurve III gibt die Lichtabsorption der der Kurve II entsprechenden, während einer Stunde mit der Quecksilberentladung bestrahlten Lösung wieder. Auch hier sehen wir, daß die Transmission sich ziemlich schnell ändert, woraus man schließen muß, daß diese Lösung als Lichtfilter nur Verwendung finden kann, wenn die Lichtquelle, aus der die kurzwellige Strahlung ausfiltriert werden soll, nicht zu intensiv ist, und wenn man nur mit nicht zu alten Lösungen arbeitet.

Für seine Hilfe bei den Absorptionsmessungen möchten wir Herrn F. L. Stumpers verbindlichst danken.

Eindhoven, den 19. August 1933.

Veränderung des Widerstandes von Nickeldraht beim Spannen bei verschiedenen Temperaturen.

Von **S. Arzybaschew** und **V. Jushakow** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1933.)

Die von uns bereits vor einiger Zeit ausgeführten Versuche wurden mit reinem Nickel wiederholt und ergaben im Bereich hoher Temperaturen die früheren Resultate. Es wurden auch Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt, die unerwarteterweise eine Steigerung des Minimums zeigten.

Eine Arbeit über dies Thema war schon im Jahre 1930 ausgeführt [1]). Doch war das Nickel, mit dem wir arbeiteten, von unbestimmter Herkunft, mit einer großen Menge von Beimischungen. Deshalb entschieden wir uns, die Untersuchung mit reinem Nickel zu wiederholen und die Untersuchung auch auf niedrige Temperaturen auszudehen.

Den Nickeldraht vom Durchmesser 0,3 mm erhielten wir durch die Firma Leybolds Nachf. Das war reines, in Vakuum geschmolzenes Mondnickel, mit nur 0,2% Verunreinigungen. Die Versuche in hohen Temperaturen wurden mit der früheren Anordnung durchgeführt und lieferten die früheren Ergebnisse.

Während der Arbeit bei niedrigen Temperaturen wurde der Ofen durch einen Kühler ersetzt, der aus einer Glasröhre von 2 cm Durchmesser und 60 cm Länge bestand und durch Kork in einer Metallrinne befestigt war. Diese Metallrinne war durch eine dicke Schicht Watte von ihrer Umgebung isoliert. Im Innern der Glasröhre wurden die zu untersuchenden Drähte ausgespannt und die Temperatur mittels eines geeichten Thermoelementes Eisen-Konstanten gemessen.

Die Fig. 1 und 2 geben die Resultate zweier Versuche; sie zeigen die relativen Veränderungen des spezifischen Widerstandes bei der entsprechenden Ausdehnung [2]).

Fig. 1 gibt uns die dritte Beobachtungsserie, die an einem und demselben Draht ausgeführt und bei hohen Temperaturen begonnen wurde. Fig. 2 zeigt die erste Beobachtungsreihe an einem andern Stück desselben Drahtes. Wie aus den Figuren leicht zu ersehen ist, übt die Vorgeschichte des Drahtes einen recht starken Einfluß auf die Tiefe des Minimums aus.

Nach dem, was uns von den magnetischen Gesetzen bei niedrigen Temperaturen bekannt ist, war eine monotone Veränderung des Prozesses

[1]) S. Arzibyschew u. W. J. U. Jushakow, ZS. f. Phys. **64**, 405, 1930.

[2]) Die Bearbeitung der Beobachtungen wurde in gleicher Weise ausgeführt wie die in der zitierten Arbeit.

zu erwarten, die von der Vertiefung des Minimums bei fallender Temperatur begleitet sein müßte. In der Tat zeigt die Kurve, die bei der Temperatur der festen Kohlensäure erhalten wurde (— 83°), den erwarteten Effekt

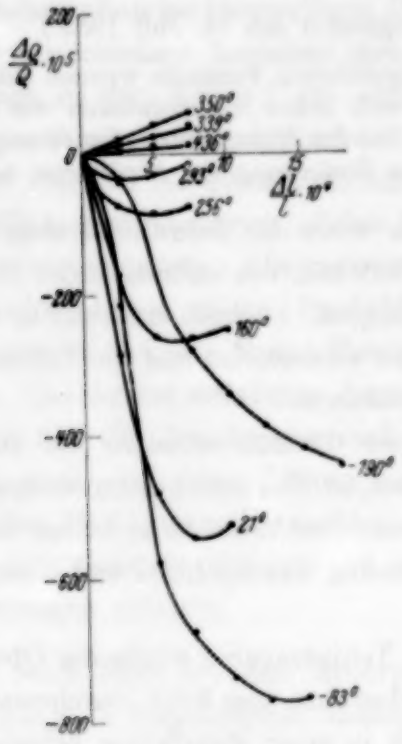

Fig. 1.

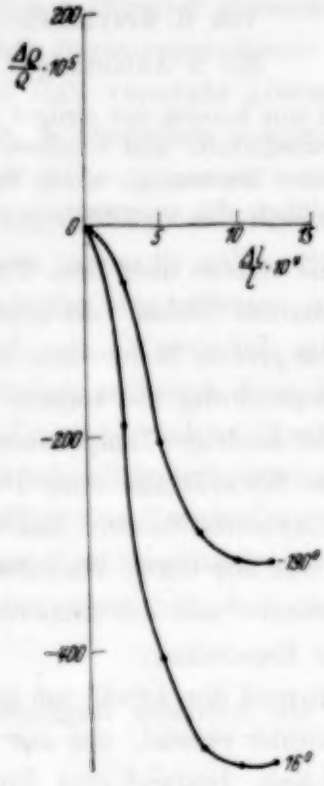

Fig. 2.

(Fig. 1). Die Beobachtungen bei der Temperatur der flüssigen Luft dagegen zeigten unerwartet auffallende Verminderungen der Widerstandsveränderungen beim Spannen.

In der Fig. 1 geht die Kurve für — 190° anfangs sogar höher als die Kurve für + 293°; dann aber fällt sie recht steil abwärts, erreicht jedoch unzweifelhaft das Minimum, das wir bei + 22° beobachten, nicht. Dasselbe sehen wir auch auf Fig. 2.

Die Tatsache der Verspätung des Effektes ist wahrscheinlich damit zu verbinden, daß die Drehung der elementaren Magnete, die diesen Effekt hervorruft, bei der Temperatur flüssiger Luft erschwert ist[1]).

Was aber die Verminderung der Tiefe des Minimums anbetrifft, so scheint uns eine Erklärung dieser Tatsache schwierig zu sein.

Akademie der Wissenschaften, Physikal.-mathemat. Institut.

[1]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **12**, 865, 1932.

Zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien.

Von **H. Margenau** in New Haven (V. St. A.).

(Eingegangen am 8. September 1933.)

Der Zusammenhang zwischen den durch Fourieranalyse und durch statistische Analyse der Frequenzen bestimmten Intensitätsverteilungen wird beleuchtet. Unter präzisierten Bedingungen werden die Verschiebung, die statistische Streuung (als Maß der Breite) und die Schiefe der Fourierverteilung berechnet. Es zeigt sich, daß sie mit denen der statistischen Verteilung übereinstimmen.

Die verschiedenartigen theoretischen Behandlungsweisen, die neuerdings zur Lösung des Problems der Druckverbreiterung von Spektrallinien vorgeschlagen und angewandt worden sind, erfordern eine methodische Klärung. Zwei Grundannahmen erfreuen sich besonderer Beliebtheit, weil sie zu prüfbaren Resultaten führen. Wir beschränken uns bei ihrer Diskussion auf den Vorgang der Lichtemission, der ja nur in grundsätzlich unwesentlichen Punkten von dem der Absorption abweicht. Die erste Annahme ist folgende: Das emittierende Atom sendet normalerweise einen monochromatischen Wellenzug aus, wird jedoch während dieses Prozesses durch vorbeifliegende Störatome in der Weise beeinflußt, daß sich die Emissionsfrequenz zeitweilig ändert. Die Fourieranalyse der zeitlich veränderten Emissionsfrequenz ergibt dann die Linienform. Eine spezielle Anwendung dieser Betrachtungsweise liefert die Lorentzsche Dispersionsform der Linie. Man erhält sie, indem man den Emissionsvorgang bei jedem Stoß durch ein Störatom unstetig abbrechen läßt. Diese Behandlung ist in Strenge richtig, wenn man es mit auslöschenden Stößen zu tun hat. Ist dies jedoch nicht der Fall, so muß konsequenterweise der gesamte unendlich währende, in seiner Frequenz veränderliche Emissionsvorgang nach Fourier zerlegt werden. Es ist z. B. nicht statthaft, starke Frequenzänderungen als einfache Abbrüche und die Teilemissionen ohne weiteres als phasenfremd zu betrachten, weil man dabei in sehr willkürlicher Weise über Anfangs- und Endphasen der Einzelemissionen verfügt und nicht absehen kann, welche Ausgleiche im Laufe der Zeit etwa stattfinden.

Die Grundannahme der zweiten Rechnungsweise, die wir als die statistische bezeichnen möchten, charakterisiert den Emissionsvorgang als ein zeitlich sehr kurzes, quantenmäßiges Phänomen, die Frequenz jedoch als scharf und proportional zur Energiedifferenz des eventuell gestörten Atoms, welches die Linie aussendet. Die Intensität irgendeiner Frequenz ν wird dann proportional der Zeit, während die der Energiedifferenz zwischen $h\nu$ und

$h(\nu + \Delta\nu)$ liegt. Eine statistische Analyse der Frequenzen nach der Zeit liefert in diesem Falle die Linienform. Physikalisch ist diese Annahme zwar widerspruchsvoll, da ja nach dem Unbestimmtheitsprinzip eine instantan ausgesandte Linie nicht scharf sein kann. Man könnte jedoch erwarten, daß bei der Addition sehr vieler unscharfer Intensitätsverteilungen im wesentlichen dasselbe Resultat entstände wie bei der Addition scharfer Verteilungen, so daß die statistische Methode dennoch gerechtfertigt wäre. Der Vorzug der letzteren besteht bekanntlich darin, daß sie mathematisch einfacher zu handhaben und durchsichtiger ist.

Weisskopf[1]) kennzeichnet die statistisch errechnete Intensitätsverteilung als Häufigkeitsverteilung und unterscheidet sie von der wahren Verteilung, die man auf Grund der Fourieranalyse erhält. Die statistische Methode ist neuerdings von Jablonski[2]) vorgeschlagen und von Margenau[3]) und Kulp[4]) rechnerisch angewandt worden. Eine graphische Auswertung nach derselben Methode ist von Margenau[5]) ausgeführt und liefert Ergebnisse, die mit dem Experiment in Einklang stehen. Lenz[6]) hat versucht, die Fourieranalyse auf Grund der erstgenannten Theorie durchzurechnen und gelangt zu interessanten Resultaten, die jedoch nur für Drucke unterhalb einer Atmosphäre gelten. Leider ist es sehr schwierig, experimentell die Linienform für so kleine Drucke genau festzustellen. Wichtiger scheint es uns gegenwärtig, eine theoretische Deutung der bei hohen Drucken beobachteten, starken, unsymmetrischen Verbreiterungen und Verschiebungen zu finden. Zum Glück läßt sich hier die Intensitätsverteilung statistisch ohne wesentliche Verfälschung berechnen, wie Verfasser bereits betont, wenn auch nicht im einzelnen begründet hat. Der Klärung dieser Tatsache soll die vorliegende Note dienen.

Die Intensitätsverteilung eines Emissionsvorganges mit Normalfrequenz (in Winkeleinheiten) ω_0, der von $-T$ bis $+T$ dauert und Frequenzstörungen $f(t)$ erfährt, ist gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{1}{4\pi T}\,|A(\omega)|^2, \\ \text{mit}\quad A(\omega) &= \int_{-T}^{T} e^{\,i(\omega_0-\omega)t + i\int_0^t f(\alpha)\,d\alpha}\,dt, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

[1]) V. Weisskopf, Phys. ZS. **34**, 1, 1933.
[2]) A. Jablonski, ZS. f. Phys. **70**, 723, 1931.
[3]) H. Margenau, Phys. Rev. **40**, 387, 1932.
[4]) M. Kulp, ZS. f. Phys. **79**, 495, 1932.
[5]) H. Margenau, Phys. Rev. **43**, 129, 1933.
[6]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **80**, 423, 1933.

wobei zeitliche Konstanz der Schwingungsamplitude und Normierung auf 1 vorausgesetzt sind. Wir wollen hier den Nachweis erbringen, daß gewisse physikalisch wichtige Eigenschaften dieser Verteilung unter genau zu präzisierenden Bedingungen mit denen der statistischen Verteilung übereinstimmen. Zu diesem Zwecke berechnen wir einige einfache Meßzahlen der Verteilung (1), nämlich die ersten Momente. Das erste Moment, $\overline{\omega}$, liefert bekanntlich die Druckverschiebung, während das zweite, $\overline{\omega^2}$, die Streuung[1]) und das dritte, $\overline{\omega^3}$, die Unsymmetrie der Linie bestimmt.

Die Überlegung sei unter folgenden Voraussetzungen angestellt:

1. Die ungestörte Linie ist streng monochromatisch; d. h. $T \to \infty$.

2. Die Intensitätsverteilung ist auf ein endliches Frequenzintervall beschränkt, das allerdings groß im Vergleich zur experimentellen Linienbreite sein soll.

3. $f(t)$ sowie alle Ableitungen dieser Funktion verschwinden im Unendlichen.

Bedingung 1 ist gleichbedeutend mit der Vernachlässigung der natürlichen Linienbreite, des Dopplereffektes und der auslöschenden Stöße. Bedingung 2 ist analytisch notwendig, um bei den höheren Momenten Konvergenzschwierigkeiten zu vermeiden. Bei unbegrenztem Intervall werden nämlich bei der einfachen Lorentzschen Dispersionsverteilung, die ja einen Spezialfall von (1) darstellt, alle Momente außer dem nullten unendlich. 2 bedeutet eine Vernachlässigung ohnehin nicht meßbarer Intensitäten. Wir können, um die Verhältnisse zahlenmäßig festzulegen, den endlichen Frequenzbereich von $-b$ bis $+b$ erstrecken und b zu etwa $100\, f(t)_{\max}$ ansetzen. Bedingung 3 ist angesichts 1 bedeutungslos, da eine eventuelle Störung bei $t = \pm \infty$ nicht in Betracht kommt, wenn im ganzen unendlich viele Störungen stattfinden.

Infolge von Bedingung 1 geht (1) über in

$$I(\omega) = \frac{1}{4\pi T} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau\, e^{i(\omega_0 - \omega)\tau} F(\tau), \tag{2}$$

[1]) Die experimentell leichter bestimmbare Halbwertsbreite läßt sich nicht allgemein berechnen. Es kann daher auch kein Beweis für die Gleichheit der Halbwertsbreiten der beiden in Frage stehenden Verteilungen angegeben werden. Der Grund ist der, daß dieser Begriff nicht allgemein definierbar ist. Die Fourierverteilung ist nämlich oft eine stark schwankende Funktion der Frequenzen, während die statistische Analyse auch algebraische Verteilungen liefern kann. Aus diesem Grunde scheint uns die Streuung ein sinnvollerer Begriff als die Halbwertsbreite zu sein.

$$F(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\int_{t}^{t+\tau} f(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha}\,\mathrm{d}t. \tag{3}$$

Hier und im folgenden sind lim-Zeichen fortgelassen. Dieser Ausdruck liegt auch der Rechnung von Lenz zugrunde. Zur Erleichterung der Schreibweise messen wir von jetzt ab alle Frequenzen vom Nullpunkt ω_0 aus. Dann wird

$$\omega = \int_{-b}^{b} \omega\, I(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \frac{1}{4\pi T}\int_{-\infty}^{\infty} F(\tau)\,\mathrm{d}\tau \int_{-b}^{b} \omega\, e^{-i\omega\tau}\,\mathrm{d}\omega. \tag{4}$$

Nun gilt aber

$$\int_{-b}^{b} \omega^n e^{-i\omega\tau}\,\mathrm{d}\omega = 2\,(i)^n \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\tau^n}\,\frac{\sin(b\tau)}{\tau}. \tag{5}$$

Folglich entsteht aus (4) nach Einsetzen von (5) und einer partiellen Integration

$$\omega = \frac{i}{2\pi T}\left\{F(\tau)\,\frac{\sin b\tau}{\tau}\Big|_{\tau=-\infty}^{\tau=\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} F'(\tau)\,\frac{\sin b\tau}{\tau}\,\mathrm{d}\tau\right\}.$$

Hier verschwindet das erste Glied; denn nach (3) ist $F(\infty) \leqq F(0) = 2T$. Ferner ist

$$F'(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} i f(t+\tau)\, e^{i\int_{t}^{t+\tau} f(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha}\,\mathrm{d}t, \tag{6}$$

also an der Stelle $\tau = 0$ regulär. Wenn $b \to \infty$, so reduzierte sich das zweite Glied strikte auf $\pi F'(0)$. (Bedingung 2 ist bei der Ausrechnung von $\bar{\omega}$ nicht erforderlich.) Halten wir jedoch unserer Festsetzung gemäß fest, daß $b \sim 100\, f(t)_{\max}$ ist, so müssen wir die Integration in diesem Gliede von $-\dfrac{1}{100\, f_{\max}}$ bis $+\dfrac{1}{100\, f_{\max}}$ ausführen. Entwickelt man nun $F'(\tau)$ nach ansteigenden Potenzen von τ, so erkennt man sofort, daß in diesem Bereich $F'(\tau)$ durch $F'(0) = i\int f(t)\,\mathrm{d}t$ ersetzt werden darf[1]). Der andere Faktor liefert den Betrag π. Es folgt daher, daß

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\,\mathrm{d}t. \tag{7}$$

---

[1]) Es ist ja $F'(\tau) = \int i\,[f(t) + f'(t)\,\tau + \cdots]\, e^{i\left[f(t)\tau + f'(t)\frac{\tau^2}{2} + \cdots\right]}\,\mathrm{d}t$. Nun kann man ausrechnen, daß $\left|\dfrac{f'(t)}{f(t)}\right|_{\max} \ll 100\, f(t)_{\max}$. Es sind also in beiden Entwicklungen alle Glieder klein gegen das erste. Ferner kann im Exponenten auch das erste Glied fortgelassen werden, da gemäß Festsetzung $f(t)\,\tau \leqq \frac{1}{100}$ ist.

Dies ist aber nichts anderes als der zeitliche Mittelwert der Störung, also das erste Moment der nach der statistischen Methode berechneten Verteilung. Fourieranalyse und statistische Analyse müssen daher die gleichen Druckverschiebungen liefern.

In ähnlicher Weise führt man die Berechnung des zweiten Momentes durch. Man findet mit Hilfe von (5)

$$\overline{\omega^2} = \int_{-b}^{b} \omega^2 I(\omega)\,\mathrm{d}\omega = -\frac{2}{4\pi T}\int_{-\infty}^{\infty} F(\tau)\frac{d^2}{\mathrm{d}\tau^2}\left[\frac{\sin(b\tau)}{\tau}\right]\mathrm{d}\tau,$$

und nach zwei partiellen Integrationen

$$\overline{\omega^2} = \frac{1}{2\pi T}\left\{R_1 + R_2 - \int_{-\infty}^{\infty} F''(\tau)\frac{\sin b\tau}{\tau}\,\mathrm{d}\tau\right\}$$

mit

$$R_1 = -F(\tau)\frac{d}{\mathrm{d}\tau}\frac{\sin b\tau}{\tau}\Big|_{-\infty}^{\infty}, \quad R_2 = F'(\tau)\frac{\sin b\tau}{\tau}\Big|_{-\infty}^{\infty}.$$

Damit wir hier bei der Integration

$$F''(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \{[if(t+\tau)]^2 + if'(t+\tau)\}\, e^{i\int_t^{t+\tau} f(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha}\,\mathrm{d}t \qquad (8)$$

durch $F''(0)$ ersetzen können, muß außer den eben diskutierten Eigenschaften von $f(t)$ noch $\left|\frac{f''(t)}{f'(t)}\tau\right|_{\max} \leqslant 1$ erfüllt sein. Daß dies der Fall ist, sieht man leicht ein, etwa indem man $f(r) = \frac{\text{const}}{r^n}$ wählt, wobei r die Entfernung zwischen dem emittierenden und dem Störatom, n eine Zahl von der Größenordnung 10 ist. Im übrigen kann diese Ungleichung für jedes $f(t)$, das keine Ecken hat, durch endliche Erweiterung des Intervalls $(-b, b)$ erfüllt werden.

Von den Restgrößen verschwindet $\frac{R_2}{T}$ ohne weiteres; denn $\frac{F'(\infty)}{2T}$ ist höchstens gleich dem zeitlichen Mittelwert von f [vgl. Gleichung (6)]. R_1/T enthält ein Glied, das unter Bedingung 2 gegen Null geht. Zwar kann man die genannte Bedingung hier noch dadurch umgehen, daß man irgendwie über T integriert, d. h. über die verschiedenen, sehr großen Emissionszeiten mittelt. Dies ist jedoch bei den höheren Momenten nicht mehr der Fall. (R_1 liefert bei endlichem T das divergierende zweite Moment der Dispersionsverteilung.) Wir finden also mit Rücksicht auf (8)

$$\overline{\omega^2} = -\frac{F''(0)}{2T} = -\frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{\infty} \{[if(t)]^2 + if'(t)\}\,\mathrm{d}t,$$

was wegen Bedingung (3) gleich $\frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{\infty} f^2(t)\,\mathrm{d}t$, also gleich dem zweiten Moment der statistischen Verteilung ist. Die Streuung der Fourierverteilung ist daher dieselbe wie die der leichter zu berechnenden statistischen.

Wir möchten darauf verzichten, hier die analoge Rechnung für die Schiefe der Linie, also im wesentlichen $\overline{\omega^3}$, ausführlich aufzuschreiben. Man stößt dort auf ähnliche Restgrößen, die auch alle bei endlichem b verschwinden. Es treten außerdem wieder Endeffekte auf von der Form $\int f''\,\mathrm{d}t$ und $\int f' f\,\mathrm{d}t$, die durch Bedingung 3 beseitigt werden. Endlich bleibt

$$\overline{\omega^3} = \frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{\infty} f^3(t)\,\mathrm{d}t,$$

also das statistische dritte Moment.

Die höheren Momente sind weniger interessant, da sie experimentell schwerlich meßbar wären. Ihre Auswertung kann nach der gleichen Methode geschehen. Gleichheit der vierten Momente liegt nicht mehr in Strenge vor. Man erhält nämlich

$$\overline{\omega^4} = \frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{\infty} [f^4(t) + f'^2(t)]\,\mathrm{d}t.$$

Rechnet man dieses Integral für einen Einzelstoß aus, so überwiegt das zweite Integral das erste um eine Zehnerpotenz. Die Zusammenwirkung sehr vieler Störatome verringert aber den Beitrag des zweiten Gliedes stark und macht das erste zum vorherrschenden. Ähnliche Zusatzterme erscheinen natürlich auch bei den noch höheren Momenten.

Wir möchten ausdrücklich bemerken, daß in den vorliegenden Ausführungen *keineswegs* die *Identität* von Fourierverteilung und statistischer Verteilung behauptet oder bewiesen ist. Die erste ist immer kontinuierlich, während die statistische Methode unter Umständen auch algebraische Verteilungen liefern kann. Diese Einzelheiten sind aber experimentell belanglos; man wird ja beiden Methoden nur dann Glauben schenken, wenn sie glatte, monoton ansteigende und abfallende Kurven ergeben. Dies erreicht man mit der statistischen Methode automatisch, wenn die Anzahl der Störatome genügend groß ist, bei der Fourieranalyse erst nachträglich durch Mittelbildung über die verschiedenen Stoßzeiten. Diese glatten Kurven sind aber durch die ersten Verteilungsmomente weitgehend bestimmt. Der Fourieranalyse gebührt daher kaum ein Vorzug vor der

statistischen Methode, solange man nicht wahre Stoßdämpfung im Lorentzschen Sinne oder natürliche Linienbreite zu bestimmen wünscht.

W. Lenz[1]) ist vor kurzem zu einem anscheinend abweichenden Resultat gelangt. Er beschränkt sich aber darauf, festzustellen, daß Fourierverteilung und statistische Intensitätskurve *im Detail* voneinander abweichen und rechnet ferner die Größe dieser Abweichung nicht aus. Die angeführten Überlegungen machen die dort geübte Kritik, soweit sie Druckverschiebung, Streuung und Schiefe der Linie betrifft, gegenstandslos.

Man kann sich übrigens anschaulich, durch Aufzeichnen der Fourieranalyse gegebener Schwingungen, die Gleichheit der hier berechneten Momente mit den entsprechenden statistischen vor Augen führen.

Ich möchte Herrn Prof. W. W. Watson für fördernde Diskussionen über den hier behandelten Gegenstand danken.

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **83**, 139, 1933.

Spezifische Koinzidenzfähigkeit der Höhenstrahlung in freier Luft und hinter 10 cm Blei in Seehöhe.

Von **W. Kolhörster** in Potsdam und **L. Tuwim** [1]) in Paris.

(Eingegangen am 27. September 1933.)

Die spezifische Koinzidenzfähigkeit der Höhenstrahlen in freier Luft und hinter 10 cm Bleipanzer in Seehöhe wurde im Mittel über alle Neigungswinkel der Zählrohrachsen zur Vertikalen zu 0,55 bzw. 0,70 bestimmt; sie ist also wesentlich kleiner als Eins. Die spezifische Koinzidenzfähigkeit erweist sich als Funktion der Energie der koinzidierenden Strahlen. Die sich hieraus ergebenden Folgerungen für Absorptions- und Richtungsbestimmungen koinzidierender Strahlen werden angedeutet.

Wir haben bereits über Messungen mit einer „$\mathfrak{G}$"-Anordnung hinter 10 cm Blei berichtet [2]). Weitere Messungen in Potsdam mit derselben Anordnung hinter 10 cm Blei und in freier Luft ergeben als Mittelwerte über alle Neigungswinkel α der Zählrohrachsen zur Vertikalen:

$$\text{Hinter 10 cm Blei:}\quad \mathfrak{G} = 0{,}70,$$
$$\text{in freier Luft:}\quad \mathfrak{G} = 0{,}55.$$

Der Anteil *nichtkoinzidierender* Höhenstrahlen wäre danach in Seehöhe für freie Luft nahezu gleich der Hälfte aller Höhenstrahlen und um rund 50% größer als hinter 10 cm Blei. Diese Abnahme steht im Einklang mit unseren früheren Angaben, daß „$\mathfrak{G}$" für weichere Höhenstrahlen geringer ist. Als Erklärungsmöglichkeiten können in Betracht kommen 1. Gabelung und Schauerbildung. 2. Nichtionisierende Strahlen. Nach den Ergebnissen der Wilsonaufnahmen tritt wohl beides auf.

Unsere Ergebnisse zeigen eine neue Eigenschaft koinzidierender Höhenstrahlen: Die Änderung der spezifischen Koinzidenzfähigkeit mit der Härte bzw. Energie der Höhenstrahlen. Sie ist bei allen Koinzidenzmessungen zu berücksichtigen.

Es ergibt sich daraus — was auch unsere Messungen der Anzahl der Koinzidenzen $^1/_4\,\Sigma K\alpha$ in und außer Blei bestätigen —, daß die Absorptionskurve der Koinzidenzen *bei gleichen geometrischen Versuchsbedingungen* flacher als die der Einzelstrahlen verlaufen muß.

---

[1]) Diese Notiz wurde von uns seinerzeit zurückgestellt, weil die ausführliche Veröffentlichung für Herbst dieses Jahres vorgesehen war. Inzwischen erhielt ich die traurige Nachricht, daß Herr Tuwim Mitte August einem Autounfall in Südfrankreich zum Opfer fiel.

[2]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, Naturwissensch. **20**, 657, 1932.

Absorptionsmessungen mit Koinzidenzen können also nicht ohne gleichzeitige „$\mathfrak{G}$"-Bestimmungen einwandfrei durchgeführt werden. Auch die Richtungsverteilung, wie sie mit koinzidierenden Strahlen gefunden wird, muß sich von derjenigen der gesamten Höhenstrahlung merklich unterscheiden.

Es sollen ausführliche und direkte experimentelle Angaben über diese Probleme später erscheinen, wenn die Versuchsreihen abgeschlossen sein werden.

Potsdam, Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums.

Paris, Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université.

11. Mai 1933.

Über die Umwandlung des Austenits (Härtung unter Druck).

Von **Herbert Müller** in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1933.)

Drei gewöhnliche C-Stähle werden unter statischem Druck abgeschreckt. Eine größere Austenitbeständigkeit war nicht feststellbar. Deutung der Versuchsergebnisse. Beschreibung der Versuchsanordnung.

Durch geeignete Abkühlung gelang es dem Verfasser, sowohl bei Kugellagerstahl[1]) als auch bei gewöhnlichem Kohlenstoffstahl[2]) ein Gefüge aus reinem Austenit und Perlit bzw. Troostit zu erzeugen. Für die Beständigkeit des Austenits bei Raumtemperatur wurde angenommen, daß sich dieser an Legierungselementen wie C, Cr, Mn usw. anreichert, so daß die phasentheoretischen Voraussetzungen dafür erfüllt sind, wobei die Konzentration des Troostites an C mit rund 0,9% angenommen wurde. Die Spannungsverhältnisse, insbesondere die Druckspannungen, wurden zwar als beeinflussend, nicht aber als bestimmend angesehen. Es sollte nun experimentell nachgeprüft werden, ob tatsächlich aufgebrachte Druckspannungen die Umwandlung des Austenits zu beeinflussen vermögen, worüber hier berichtet werden soll. Dabei sei ausdrücklich betont, daß es sich zunächst nur um vorläufige Versuchsergebnisse handelt.

Während bereits der Einfluß einer Zugbeanspruchung auf die Austenitumwandlung untersucht wurde[3]), sind dem Verfasser Versuche mit Druckbeanspruchung nicht bekannt.

Die verwendeten Stähle hatten folgende chemische Zusammensetzung:

Stahl Nr.	C %	Si %	Mn %
1	1,09	0,199	0,233
8	0,09	0,028	0,127
9	1,37	0,376	0,388

Die Schwierigkeit des Versuches bestand darin, auch bei der Schliffherstellung und mikroskopischen Betrachtung den Druck zu erhalten,

[1]) Herbert Müller, Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie, Folge 7. München/Leipzig, Verlag Voglrieder, 1932.

[2]) M. v. Schwarz u. Herb. Müller, Arch. f. Eisenhüttenwes. **6**, 511—514, 1932/33 (Gr. E Nr. 279).

[3]) Erich Scheil, ZS. f. anorg. Chem. **207**, 21—40, 1932.

dabei die Vorrichtung handlich auszubilden und trotzdem große Drucke zu erzeugen. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Eine besonders kräftig ausgebildete Zange aus vergütetem Cr-Ni-Stahl mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 4 trägt an einem Schenkel eine Spindel mit einem Gewinde M 14 × 1,5 mm², die gegen den anderen Schenkel drückt und damit vorn einen Druck auszuüben gestattet. Auf dieser Spindel sitzt eine mittels Keil befestigte Trommel, die durch eine Klinke in einer bestimmten Stellung festgehalten wird und auf der ein Drahtseil aufgewickelt ist. An diesem Seil können nun Gewichte G angebracht werden. Durch Auslösung der Klinke fallen die Gewichte, drehen dabei Trommel und Spindel und bringen damit sehr schnell einen verhältnismäßig hohen Druck auf die Probe. Die Erhitzung der kleinen Proben geschah am besten auf folgende Weise: Mittels zweier Gebläse wurde die mit einer Zange an einem Ende gehaltene Probe auf Temperaturen oberhalb $A_{C\,3}$ erhitzt, auf dem Wege zur Vorrichtung durch ein Gebläse auf Temperatur gehalten, schnell in die Zange gebracht und sofort unter Druck gesetzt. Die Abkühlung erfolgte sehr rasch.

Fig. 1.

Es gelang bisher nicht, reinen Austenit zu erzeugen, was im Einklang zu den Feststellungen des Verfassers[1]) steht. Die erhaltenen Versuchsergebnisse seien im einzelnen beschrieben:

Probe Nr. 157 (Stahl Nr. 1; △-Form; Hypotenuse 7,5 mm, Höhe 2,35 mm, Länge 20 mm) wurde 1 Minute in Chlorbarium auf 1100° erhitzt, kühlte auf dem Wege zur Zange auf etwa 900° ab und wurde mit $G = 14{,}83$ kg deformiert. Fig. 2 zeigt eine charakteristische Struktur des Randes. Ohne daß dazu Stellung genommen werden könnte, wurde neben dem Martensit und Troostit in der Mitte der Probe eine Art Überstruktur beobachtet, von fischgrätenförmigem Aussehen, die in keinem Zusammenhang mit den Korngrenzen steht und deutlich auf den Martensitnadeln liegt. Diese Struktur wurde niemals wieder beobachtet. Kennzeichnend für das erhaltene Gefüge ist die Troostitbildung an den Korngrenzen und Gleitlinien, worauf später

[1]) Siehe Fußnote 2 auf S. 532.

einzugehen sein wird. Fig. 3 zeigt neben einer besonders ausgesprochenen Zwillingsbildung stark verzerrte Martensitnadeln im mittleren Zwilling. Da die Orientierung des Martensits zu der des Austenits in gesetzmäßiger

Fig. 2.

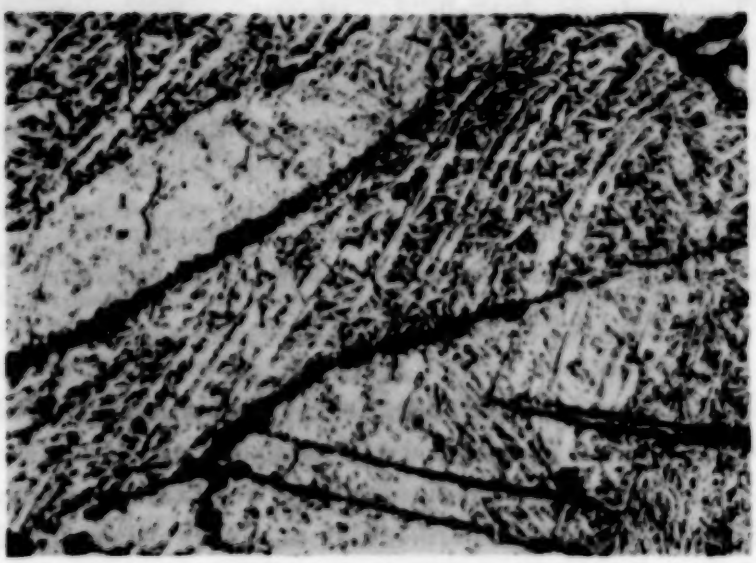

Fig. 3.

Abhängigkeit steht[1]), kann nur angenommen werden, daß bereits der Austenit entsprechend verzerrt war, da sonst bei der Sprödigkeit des Martensits Risse hätten auftreten müssen. Um zu untersuchen, ob statischer

[1]) G. Kurdjumow u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **64**, 325—343, 1930.

Druck von Einfluß auf die Bildung und Koagulation des Zementites ist, wurde Probe Nr. 157 $^1/_2$ Stunde auf 250° in einem Salzbad erhitzt. Wie Fig. 4 zeigt, die dieselbe Stelle wie Fig. 2 veranschaulicht, ist ein Einfluß des Druckes nicht festzustellen.

Zur Steigerung des spezifischen Druckes wurden die Proben verkleinert. Außer einer starken Gleitlinienbildung war aber nichts grundsätzlich Neues festzustellen.

Für das Fehlen reinen Austenits war immerhin die Erklärung möglich, daß beim Einbringen der Probe in die Zange die Abkühlung vorherrscht, so

Fig. 4.

daß nicht der Austenit, sondern bereits entstandener Martensit unter Druck stand. Es war deshalb zunächst unterkühlter Austenit zu erzeugen, was durch Anwärmen der Zange auf 180 bis 200° angestrebt wurde. Probe Nr. 163 (Stahl Nr. 1; 1,6 mm Vierkant; 17 mm lang) wurde durch $G = 30{,}29$ kg von 1100 bis 1200° auf 0,7 mm zusammengedrückt; die Zange besaß die angegebene Temperatur. Das Gefüge zeigt nun aber gerade eine wesentlich stärkere Troostitbildung.

Auch Versuche mit Stahl Nr. 8 und Nr. 9 zeigen nichts Neues. Selbst die Erzeugung eines möglichst allseitig wirkenden Druckes durch Anbringen entsprechender Aussparungen an der Zange lieferte kein anderes Gefüge. Die Probenränder, die von den Backen nicht berührt wurden, zeigen eine geringere Martensitbildung. Gefügeänderungen nach Beseitigung des Druckes konnten nicht festgestellt werden.

Aus den gefundenen Ergebnissen kann gefolgert werden:

a) Dadurch, daß die Proben seitlich wegfließen konnten, war es nicht möglich, einen zur Unterdrückung der Martensitbildung ausreichenden Druck aufzubringen. Eine geänderte Zangenform wird diesen Mangel zu beseitigen suchen.

b) Korngrenzen und Gleitebenen sind Flächen geringsten Widerstandes, an denen die Austenitumwandlung beschleunigt ablaufen müßte. Das ist auch tatsächlich der Fall, denn es hat dort sogar Troostitbildung stattgefunden. Da nun aber mit steigendem Druck die Gleitebenenbildung zunimmt, es sei denn, daß es gelingt, durch vollkommen allseitig wirkenden Druck eine Gleitebenenbildung zu unterdrücken, scheint die Möglichkeit, dadurch reinen Austenit zu erzeugen, geringer zu werden.

c) Das Anwärmen der Zange mußte keineswegs unterkühlten Austenit entstehen lassen, da die Temperatur- und Gefügeverhältnisse vor und während der Abkühlung nicht verfolgt werden konnten. Die Zunahme an Troostit muß demnach noch kein Beweis dafür sein, daß ein statischer Druck die Austenitumwandlung fördert, wenn diese Deutung auch den Versuchsergebnissen zu entsprechen scheint, sie kann vielmehr auch so erklärt werden, daß die Abkühlgeschwindigkeit nicht groß genug war, um reinen Martensit zu bilden.

Es wird späteren Versuchen vorbehalten bleiben müssen, durch Wahl geeigneter Abkühlverhältnisse unterkühlten Austenit zu erzeugen und die Umwandlungserscheinungen abhängig vom Druck zu untersuchen. Bis jetzt kann nur soviel gesagt werden, daß die Spannungen von Einfluß auf das Umwandlungsergebnis sind, ohne daß sich über das Umwandlungsprodukt genauere Angaben machen lassen.

Zusammenfassung. Unter Druck abgeschreckte Proben zeigen starke Gleitlinienbildung, an denen, wie auch an den Korngrenzen, eine mit steigendem Druck wachsende Menge an Troostit auftritt. Erst wenn es gelingt, einen möglichst allseitig wirkenden statischen Druck zu erzeugen, kann entschieden werden, wie Druckspannungen auf die Austenitumwandlung wirken.

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerks der Siemens u. Halske A.-G.)

Zur Frage nach der Höchstempfindlichkeit von umkehrbaren elektroakustischen Empfängern.

Von **H. Lueder** und **E. Spenke** in Berlin-Siemensstadt.

Mit einer Nachschrift von **W. Schottky.**

(Eingegangen am 11. Oktober 1933.)

Einleitung. W. Schottky[1]) hat mit Hilfe der Rayleighschen Reziprozitätssätze einen allgemeinen Ausdruck für die Empfindlichkeit eines umkehrbaren elektroakustischen *Übertragers* als Empfänger abgeleitet und daraus entnommen, daß eine *universelle*, d. h. nur von den Betriebsbedingungen[2]), aber *nicht* von apparativen Konstanten abhängige, obere Grenze für diese Empfindlichkeit existiert. Eine wesentliche Rolle bei diesen Überlegungen spielt der Charakter der Rückwirkung der elektrischen Belastung auf die Beweglichkeit des mechanischen Systems und in dieser Hinsicht unterscheiden sich die beiden Haupttypen umkehrbarer elektroakustischer Übertrager grundlegend: Bei elektrodynamischen Übertragern vermindert die elektrische Belastung durch die Kapazität der angeschlossenen Röhre die Empfangsempfindlichkeit, bei elektrostatischen ist das Gegenteil der Fall[3]). Es erhebt sich daher die Frage, ob sich dieser Fundamentalunterschied nicht auch in bezug auf die optimale Empfangsempfindlichkeit auswirkt.

---

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **36**, 689, 1926, namentlich Formel (22) und (23a).

[2]) Die Betriebsbedingungen werden durch obere Frequenzbandgrenze ω_2, Belastungskapazität C_a (C_G bei Schottky) und Konzentrationswinkel Ω (ein Maß für die zugelassene Richtwirkung) charakterisiert.

[3]) Abgesehen von der in beiden Fällen empfindlichkeitsschmälernden Spannungsteilerwirkung.

Übersicht über den Gang der Untersuchungen. Zunächst wird in § 1 die in der Einleitung ausgesprochene Behauptung bewiesen, daß bei elektrodynamischen Systemen die Rückwirkung der elektrischen Belastung die Hemmung des mechanischen Schwingungssystems vergrößert und dadurch die Empfindlichkeit vermindert, während sich das elektrostatische System genau entgegengesetzt verhält. Daraus wird in § 2 gefolgert, daß man zur Erzielung optimaler Empfindlichkeit zwar beim elektrodynamischen System wie Schottky vorzugehen hat und dementsprechend auf eine *universelle* obere Grenze für die Empfindlichkeit stößt, daß jedoch bei elektrostatischen Systemen die optimale Empfindlichkeit durch andere Maßnahmen erzielt wird, die auf ein apparatives Empfangsoptimum führen.

Zum Schluß noch eine Bemerkung über die Durchführung der Rechnungen: Die von Schottky abgeleitete universelle obere Grenze für die Empfindlichkeit gilt nur für Empfänger, die auf Resonanzwirkungen verzichten. Beim Verzicht auf Resonanzwirkungen folgt aber aus der Forderung nach Frequenzunabhängigkeit der Empfindlichkeit, daß die mechanische Hemmung im Übertragungsbereich beim elektrodynamischen Empfänger wesentlich eine Massenhemmung, beim elektrostatischen Empfänger wesentlich eine Steifigkeitshemmung sein muß[1]). Zur Vereinfachung der Formeln werden wir von dieser Tatsache weiter unten gelegentlich Gebrauch machen.

§ 1. Der Einfluß der elektrischen Rückwirkung auf die mechanische Hemmung und die Empfindlichkeit.

Die Verfasser haben früher[2]) für die Gesamthemmung den Ausdruck

$$\mathfrak{H}_{ges} = \mathfrak{H} - \frac{\mathfrak{M}_m \mathfrak{M}_e}{\mathfrak{R}_a + \mathfrak{R}} \qquad (1)$$

---

[1]) Siehe z. B. A. Charkewitsch, Elektr. Nachrichtentechn. **10**, 195, 1933. Für einen ohne Resonanzwirkungen arbeitenden elektrodynamischen Empfänger ist nach Charkewitsch das Bandmikrophon nach Olson typisch, während als Prototyp des ohne Resonanz arbeitenden elektrostatischen Empfängers das Kondensatormikrophon nach Wente gelten kann.

[2]) Elektr. Nachrichtentechn. **10**, 99, 1933; Fußnote 14 auf S. 102. Hier bedeuten $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{H}$ den inneren elektrischen Widerstand bzw. die innere mechanische Hemmung des elektromechanischen Überträgers. $\mathfrak{R}_a$ ist der äußere elektrische Belastungswiderstand. $\mathfrak{M}_m$ bzw. $\mathfrak{M}_e$ sind die in der mechanischen bzw. elektrischen Schwingungsgleichung erscheinenden Kopplungskoeffizienten.

abgeleitet. Hier sind nun folgende Werte einzusetzen:

Elektrodynamisches System	Elektrostatisches System
$\mathfrak{M}_m = -\mathfrak{M}_e = Bl$ [1]),	$\mathfrak{M}_m = \mathfrak{M}_e = -\frac{1}{j\omega}\frac{U_1}{d_1}$ [3]),
$\mathfrak{R} = R =$ Ohmscher Widerstand des Bändchens [2]).	$\mathfrak{R} = \frac{1}{j\omega C_1}$, $C_1 =$ Kapazität in polarisiertem Zustand.

$$\mathfrak{H} = j\omega M + K + \frac{1}{j\omega} S,$$

M = Masse des mechanischen Schwingungssystems.
K = Reibungskoeffizient des mechanischen Schwingungssystems.
S = Steifigkeit des mechanischen Schwingungssystems.

$$\mathfrak{R}_a = \frac{1}{j\omega C_a}, \quad C_a = \text{Belastungskapazität.}$$

Es ergibt sich dann für das elektrodynamische System

$$\mathfrak{H}_{ges} = j\omega\left[M + (Bl)^2 C_a \frac{1}{1 + (\omega C_a R)^2}\right] + \left[K + \frac{(Bl)^2}{R}\frac{(\omega C_a R)^2}{1 + (\omega C_a R)^2}\right] + \frac{1}{j\omega} S \qquad (2)$$

und das elektrostatische System

$$\mathfrak{H}_{ges} = j\omega M + K + \frac{1}{j\omega}\left[S - \left(\frac{U_1}{d_1}\right)^2 \frac{C_1 C_a}{C_1 + C_a}\right]. \qquad (2)$$

Aus den Formeln (2) geht hervor, daß die Rückwirkung der elektrischen Belastung beim elektrodynamischen System eine Vergrößerung der Masse und der Reibung zur Folge hat, die den absoluten Betrag der genannten

---

[1]) Das entgegengesetzte Vorzeichen der beiden Kopplungskoeffizienten ist an und für sich bekannt, wird aber besonders ausführlich bei Ph. Le Corbeiller, Ann. des Postes, Télégraphes et Téléphones 1929, S. 1, besprochen. Den Wert Bl entnehmen wir z. B. W. Hähnle, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzerns **11**, 14, 1932. Hierbei ist angenommen, daß es sich speziell um einen linearen Leiter der Länge l handelt, der bei Bewegung die Kraftlinien eines Magnetfeldes mit der Induktion B senkrecht schneidet.

[2]) Bei einem Tauchspulenmikrophon wäre auch eine Induktivität neben dem Ohmschen Widerstand zu berücksichtigen. Diese würde mit der Belastungskapazität C_a eine Resonanz ergeben, die oberhalb des Übertragungsgebietes zu liegen wäre und deshalb stets klein gehalten werden müßte. Von den im Text dargestellten Verhältnissen werden also nur quantitative Abweichungen eintreten.

[3]) Siehe z. B. Ph. Le Corbeiller, l. c. S. 21. Hierbei bedeutet U_1 die Polarisationsspannung und d_1 den Abstand zwischen Kolben und Gegenelektrode in polarisiertem Zustande.

mechanischen Hemmung $\mathfrak{H}_{ges}$ also vergrößert[1]). Beim elektrostatischen System dagegen wirkt sich die elektrische Belastung in einer negativen Steifigkeit aus, die $|\mathfrak{H}_{ges}|$ verkleinert[2]).

Aus diesen Aussagen über die Rückwirkung der elektrischen Belastung auf die mechanische Hemmung kann nun ohne weiteres die Wirkung auf die Mikrophonempfindlichkeit ermittelt werden. Wir knüpfen dabei an die eingangs erwähnte Formel (22) von W. Schottky[3]) an:

$$\left|\frac{\mathfrak{U}_a}{\mathfrak{p}_{frei}}\right| = \frac{2\lambda}{\sqrt{a\varrho}}\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sqrt{R_a}\left|\frac{\mathfrak{R}_a}{\mathfrak{R}_a+\mathfrak{R}+\mathfrak{R}_{Bew}}\right| \text{ [4])},$$

die wir für unsere Zwecke ein wenig umformen wollen.

Für den gesamten Widerstand $\mathfrak{R}_{ges}$ des Mikrophons gilt

$$\mathfrak{R}_{ges} = \mathfrak{R}+\mathfrak{R}_{Bew} = \mathfrak{R}-\frac{\mathfrak{M}_m\,\mathfrak{M}_a}{\mathfrak{H}+\mathfrak{H}_a} \text{ [5])}. \qquad (3)$$

---

[1]) In dem für das Bändchenmikrophon wichtigen Gebiet oberhalb der mechanischen Resonanz, also im Gebiet überwiegender Massenhemmung.

[2]) In dem für das Kondensatormikrophon wichtigen Gebiet unterhalb der mechanischen Resonanz, also im Gebiet überwiegender Steifigkeitshemmung.

[3]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **36**, 689, 1926, namentlich Formel (22) und (23a).

[4]) Hierbei bedeutet $\mathfrak{U}_a$ die an dem Belastungswiderstand $\mathfrak{R}_a$ erzeugte Spannung. Die auftretende Welle ist gekennzeichnet durch die Wellenlänge λ, den Konzentrationswinkel Ω und die komplexe Druckamplitude $\mathfrak{p}_{frei}$, die *am Orte* des Mikrophons in der *freien* Welle, also bei Abwesenheit des Mikrophons herrschen würde. $a\varrho$ = Schallhärte = Schallgeschwindigkeit mal Dichte der Luft. R_a = Nutzwiderstand, $\mathfrak{R}$ = innerer Widerstand des Mikrophons bei festgebremster Membran, $\mathfrak{R}_{Bew}$ = Anteil des inneren Mikrophonwiderstandes, der durch Bewegung der Membran verursacht wird.

[5]) Es ist hier am Platze, eine Bemerkung über das Verhältnis der erwähnten Schottkyschen Empfindlichkeitsformel zu den von den Verfassern, l. c., angegebenen Formeln (9) und (10) zu machen. Die von Schottky abgeleitete Formel bezieht sich ihrer ganzen Herleitung nach auf die Empfindlichkeit im freien Schallfeld. Damit ist klar, daß eine einfache Beziehung nur zur freien Schallfeldeichung (9) bestehen kann und daß für $\mathfrak{R}+\mathfrak{R}_{Bew}$ der innere Widerstand (9″) der freien Schallfeldeichung und nicht etwa der innere Widerstand (10″) der Druckkammereichung zu setzen ist. Während die Verfasser aber die am Belastungswiderstand $\mathfrak{R}_a$ erzeugte Spannung auf die AMK. $\mathfrak{P}_l$ des Schallfeldes beziehen, setzt sie Schottky in Beziehung zur Druckamplitude $\mathfrak{p}_{frei}$, die bei Abwesenheit des Mikrophons an dem betreffenden Orte herrschen würde. Um auf die von Schottky benutzte Empfindlichkeit zu kommen, müßte also die „freie Schallfeldeichung (9″) noch mit dem Faktor $\mathfrak{P}_l/\mathfrak{p}_{frei}$ multipliziert werden. Dieser Faktor $\mathfrak{P}_l/\mathfrak{p}_{frei}$ wird im Falle kugelförmiger Mikrophone durch die Ballantinesche Transformationsformel angegeben. Im allgemeinen Falle fällt er ungefähr (aber nicht ganz) mit dem zusammen, was Schottky in den „Wissenschaftlichen Grundlagen des Rundfunkempfangs" (herausgegeben von K. W. Wagner, Berlin, Verlag Springer, 1927, S. 68) mit akustischer Güte bezeichnet. Bei geeigneter Auffassung der Ausführungen von Charkewitsch ist $\mathfrak{P}_l/\mathfrak{p}_{frei}$ mit der „akustischen Charakteristik" identisch.

Sowohl für den elektrostatischen wie den elektrodynamischen Empfänger haben wir

$$-\mathfrak{M}_m \mathfrak{M}_e = + M^2,$$

und zwar ist für den elektrostatischen Empfänger $M = \frac{1}{\omega}\frac{U_1}{d_1}$ und für den elektrodynamischen $M = Bl$ nach den obigen Angaben zu setzen, so daß also in beide Fällen

M *reell* und positiv

ist. Dies erleichtert die Berechnung des Nutzwiderstandes

$$\mathfrak{R}_n = \frac{M^2}{|\mathfrak{H} + \mathfrak{H}_s|^2} K_s \text{ [1]} \tag{4}$$

erheblich. Setzen wir (3) und (4) in die Schottkysche Empfindlichkeitsformel ein, so kommt

$$\left|\frac{\mathfrak{U}_a}{\mathfrak{p}_{\text{frei}}}\right| = \frac{4\pi\frac{a}{\omega}}{\sqrt{a\varrho}}\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\frac{M}{|\mathfrak{H}+\mathfrak{H}_s|}\sqrt{K_s}\left|\frac{\mathfrak{R}_a}{\mathfrak{R}_a + \mathfrak{R} + \frac{M^2}{\mathfrak{H}+\mathfrak{H}_s}}\right|$$

$$= 4\pi\sqrt{\frac{a}{\varrho}}\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\frac{1}{\omega}\sqrt{K_s}\,M\left|\frac{1}{\mathfrak{H}+\mathfrak{H}_s}\frac{\mathfrak{R}_a}{\mathfrak{R}_a+\mathfrak{R}}\frac{1}{1+\frac{M^2}{(\mathfrak{H}+\mathfrak{H}_s)(\mathfrak{R}_a+\mathfrak{R})}}\right|$$

$$\left|\frac{\mathfrak{U}_a}{\mathfrak{p}_{\text{frei}}}\right| = 4\pi\sqrt{\frac{a}{\varrho}}\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\frac{1}{\omega}\sqrt{K_s}\frac{M}{\left|\mathfrak{H}_s + \mathfrak{H} + \frac{M^2}{\mathfrak{R}_a+\mathfrak{R}}\right|}\left|\frac{\mathfrak{R}_a}{\mathfrak{R}_a+\mathfrak{R}}\right| \text{ [2]}. \tag{5}$$

An Hand von (5) und der obigen Ausführungen über die Gesamthemmung stellt man jetzt leicht fest:

$$\mathfrak{H}_{\text{ges}} = \mathfrak{H} + \frac{M^2}{\mathfrak{R}_a + \mathfrak{R}}.$$

Im elektrodynamischen Falle macht die elektrische Rückwirkung das Mikrophon unempfindlicher, weil sich die Membran infolge einer zusätzlichen elektrischen Masse und einer zusätzlichen elektrischen Reibung schwerer

[1]) Wir haben dabei die Strahlungshemmung $\mathfrak{H}_s = j\omega M_s + K_s$ gesetzt. M_s bedeutet also die „mitschwingende Luftmasse" und K_s den reellen Anteil der Strahlungshemmung.

[2]) Im Gegensatz zu der Schottkyschen Formel (22), die wir als $\mathfrak{R}$-Darstellung bezeichnen möchten, haben wir in (5) eine $\mathfrak{H}$-Darstellung vor uns. Wir gehen deshalb von der $\mathfrak{R}$- zur $\mathfrak{H}$-Darstellung über, weil die analytischen Ausdrücke der kommenden Entwicklungen in der $\mathfrak{H}$-Darstellung einfacher werden. In seiner Nachschrift knüpft W. Schottky wieder an die $\mathfrak{R}$-Darstellung an.

bewegen läßt; im elektrostatischen Falle macht die Rückwirkung das Mikrophon empfindlicher, weil sich die Membran infolge einer negativen elektrischen Steifigkeit leichter bewegen läßt.

Damit ist der verschiedene Charakter der Rückwirkung beim elektrodynamischen und beim elektrostatischen System gezeigt, und wir können nun untersuchen, wie sich dieser Unterschied auf die Optimalbetrachtung auswirkt.

§ 2. Höchstempfindliche Mikrophone.

Setzt man die Ausdrücke (2) für die Gesamthemmung in die Empfindlichkeit (5) ein, so erhält man

Bändchenmikrophon:

$$\left|\frac{\mathfrak{U}_a}{\mathfrak{p}_{\text{frei}}}\right| = 4\pi \sqrt{\frac{a}{\varrho}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} B l \sqrt{K_s} \frac{1}{\omega} \frac{1}{\sqrt{1+(\omega C_a R)^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left[K + K_s + \frac{(Bl)^2}{R} \frac{(\omega C_a R)^2}{1+(\omega C_a R)^2}\right]^2 + \left[\omega\left(M + M_s + \frac{(Bl)^2 C_a}{1+(\omega C_a R)^2}\right) - \frac{1}{\omega} S\right]^2}}, \quad (6)$$

Kondensatormikrophon:

$$\left|\frac{\mathfrak{U}_a}{\mathfrak{p}_{\text{frei}}}\right| = 4\pi \sqrt{\frac{a}{\varrho}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \frac{U_1}{d_1} \sqrt{K_s} \frac{1}{\omega^2} \frac{C_1}{C_1 + C_a} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left[K + K_s\right]^2 + \left[\omega (M + M_s) - \frac{1}{\omega}\left(S - \left(\frac{U}{d_1}\right)^2 \frac{C_a C_1}{C_a + C_1}\right)\right]^2}}. \quad (7)$$

Schottky sucht nun die Empfindlichkeit zu steigern, indem er den Dämpfungswiderstand auf 0 herabdrückt. Aus (3) entnehmen wir für den Dämpfungswiderstand

$$R_d = \frac{M^2}{|\mathfrak{H} + \mathfrak{H}_s|^2} K,$$

so daß

$$R_d \to 0$$

auf

$$K \to 0$$

herausläuft. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß dieses Vorgehen sowohl beim Bändchen (6) wie beim Kondensator (7) zu einer Empfindlichkeitssteigerung führt. Weiter macht Schottky den Ruhewiderstand $\Re$ des

Mikrophons gleich 0[1]). Dadurch wird zwar erreicht, daß das Mikrophon praktisch bei Leerlauf arbeitet, daß also der Spannungsteilerfaktor $\mathfrak{R}_a/(\mathfrak{R}_a + \mathfrak{R})$ seinen bei Vermeidung von Resonanzeffekten größtmöglichen Wert 1 annimmt. Aus (6) und (7) ist aber ersichtlich, daß der Ruhewiderstand R bzw. $1/j\omega C_1$ nicht mehr nur über diesen Spannungsteilerfaktor $\mathfrak{R}_a/(\mathfrak{R}_a + \mathfrak{R})$ in die Empfindlichkeit eingeht, sondern auch noch an anderer Stelle, und daß der Gang der Empfindlichkeit mit R bzw. C_1 nicht ohne weiteres zu übersehen ist. Beim Bandmikrophon hilft da ein kleiner Kunstgriff. Wir werden nachher auch die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von Bl zu untersuchen haben. Betrachten wir nun nicht Bl und R als Variable, sondern

$$u = \frac{(Bl)^2}{1 + (\omega C_a R)^2}$$

und R, so taucht die Variable R *nur* bei dem quadrierten Realteil der Summe von Strahlungs- und Gesamthemmung, also in dem Ausdruck

$$\left[K + K_s + \frac{(Bl)^2}{R}\,\frac{(\omega C_a R)^2}{1 + (\omega C_a R)^2}\right]^2 = [K + K_s + u\omega^2 C_a^2 R]^2$$

auf und man sieht ohne weiteres, daß $R \to 0$ die Empfindlichkeit steigert. Zugleich wird dadurch $u = (Bl)^2$.

Bei dem Kondensatormikrophon (7) ist ein ähnlicher Kunstgriff nicht möglich. Wir haben also bisher mit unseren von Schottky entlehnten Maßnahmen folgende Empfindlichkeiten erreicht:

Bändchenmikrophon:

$$\left|\frac{\mathfrak{U}_a}{\mathfrak{p}_{frei}}\right| = 4\pi\sqrt{\frac{a}{\varrho}}\,\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\,Bl\sqrt{K_s}\,\frac{1}{\omega}\,\frac{1}{\sqrt{K_s^2 + \left[\omega(M + M_s + (Bl)^2 C_a) - \frac{1}{\omega}S\right]^2}}, \quad (8)$$

Kondensatormikrophon:

$$\left|\frac{\mathfrak{U}_a}{\mathfrak{p}_{frei}}\right| = 4\pi\sqrt{\frac{a}{\varrho}}\,\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\,\frac{U_1}{d_1}\sqrt{K_s}\,\frac{1}{\omega^2}\,\frac{C_1}{C_1 + C_a}\,\frac{1}{\sqrt{K_s^2 + \left[\omega(M + M_s) - \frac{1}{\omega}\left(S - \left(\frac{U_1}{d_1}\right)^2 \frac{C_a C_1}{C_a + C_1}\right)\right]^2}}. \quad (9)$$

Im folgenden lehnen wir uns nicht mehr an Schottky an, sondern untersuchen, wie sich die Empfindlichkeit in Abhängigkeit von Bl bzw. U_1/d_1 verhält. In beiden Fällen steigt die Empfindlichkeit für kleine Bl bzw.

[1]) Genau gesagt handelt es sich hierbei stets um Grenzprozesse, die bezwecken, die betreffenden Widerstandsanteile sehr klein gegen den Betrag $1/\omega C_a$ des äußeren Belastungswiderstandes zu machen.

U_1/d_1 linear mit Bl bzw. U_1/d_1, um für große Bl bzw. U_1/d_1 wegen der unter den Wurzeln in den quadrierten Imaginärteilen der Summe von Strahlungs- und Gesamthemmung auftretenden Glieder $(Bl)^4$ bzw. $(U_1/d_1)^4$ wie $1/Bl$ bzw. $\frac{1}{U_1/d_1}$ wieder abzusinken. Dazwischen muß ein echtes Maximum liegen.

Jetzt aber wirkt sich der in § 1 besprochene fundamentale Unterschied zwischen den Rückwirkungsgliedern

$$+\omega\,(Bl)^2\,C_a \quad \text{und} \quad -\frac{1}{\omega}\left(\frac{U_1}{d_1}\right)^2 \frac{C_a C_1}{C_a + C_1}$$

aus. Wir können beim Kondensatormikrophon ein dauerndes lineares Ansteigen mit U_1/d_1 erreichen, wenn wir die Wirkung des Rückwirkungsgliedes

$$-\frac{1}{\omega}\left(\frac{U_1}{d_1}\right)^2 \frac{C_a C_1}{C_a + C_1}$$

dadurch kompensieren, daß wir gleichzeitig mit U_1/d_1 auch die Steifigkeit S steigern, und zwar so, daß

$$S - \left(\frac{U_1}{d_1}\right)^2 \frac{C_a C_1}{C_a + C_1} = \text{const} \tag{10}$$

bleibt.

Etwas Ähnliches scheint ja nun auch beim Bandmikrophon möglich zu sein. Man könnte die Wirkung des Gliedes $(Bl)^2 C_a$ durch Verkleinerung von $M + M_s$ kompensieren. Da $M + M_s$ aber äußerstenfalls zum Verschwinden gebracht werden könnte, kann diese Maßnahme das Absinken der Empfindlichkeit wie $1/Bl$ nur zu höheren Bl-Werten hin verschieben, aber niemals endgültig beseitigen. Weiter könnte man die Wirkung des Gliedes $\omega\,(Bl)^2\,C_a$ durch das Steifigkeitsglied $-\frac{1}{\omega}\,S$ zu kompensieren versuchen. Man müßte dann S so steigern, daß immer

$$\omega\,(Bl)^2\,C_a - \frac{1}{\omega}\,S = \text{const} \tag{11}$$

bleibt. Das würde aber bedeuten, daß man das Absinken der Empfindlichkeit infolge der Rückwirkung durch Benutzung eines Resonanzeffektes kompensiert, wie man leicht folgendermaßen einsieht:

Für die Resonanzfrequenz ω_0 gilt

$$\omega_0^2 = \frac{\text{Gesamte Steifigkeit}}{\text{Gesamte Masse}} = \frac{S}{M + M_s + (Bl^2)C_a}. \tag{12}$$

Bei Befolgung von (11) würde daraus

$$\omega_0^2 = \frac{\omega^2 (Bl)^2 C_a - \omega \cdot \text{const}}{M + M_s + (Bl)^2 C_a},$$

also für $(Bl) \to \infty$

$$\omega_0^2 \to \omega^2.$$

Bei diesem Vorgehen würde man also die mit Steigerung von Bl immer stärker die Empfindlichkeit schädigende Rückwirkung dadurch kompensieren, daß man die Resonanzfrequenz ω_0 allmählich an diejenige Frequenz ω heranrücken läßt, die man gerade überträgt. In der Schottkyschen Betrachtung ist aber die Benutzung irgendwelcher Resonanzeffekte verboten.

Auf die für das Kondensatormikrophon vorgeschlagene Kompensation (10) trifft der Vorwurf der Benutzung eines Resonanzeffektes nicht zu:

$$\omega_0^2 = \frac{S - \left(\frac{U_1}{d_1}\right)^2 \frac{C_a C_1}{C_a + C_1}}{M + M_s} = \frac{\text{const}}{M + M_s}$$

bleibt bei Steigerung von U_1/d_1 und Befolgung von (10) erhalten.

Damit ist also gezeigt, daß die Empfindlichkeit des Kondensatormikrophons bei unveränderter Lage der Resonanzfrequenz ω_0 linear mit der Feldstärke U_1/d_1 beliebig gesteigert werden kann. Im Gegensatz dazu ist etwas Ähnliches beim elektrodynamischen Mikrophon nicht möglich, weshalb beim elektrodynamischen Mikrophon ein optimaler Wert von $M = Bl$ existiert.

Abschließend bemerken wir, daß die Durchführung des für das elektrodynamische Mikrophon angedeuteten Maximumproblems bei Hinzunahme der Forderung nach Frequenzunabhängigkeit auf die von Schottky angegebene obere Empfindlichkeitsgrenze führt. Für elektrostatische Übertrager gilt aber, wie wir gezeigt haben, diese physikalische obere Grenze nicht, vielmehr wird hier die Empfindlichkeit durch apparative Eigenschaften begrenzt. Aus den obigen Ausführungen geht auch hervor, an welcher Stelle der Überlegungen apparative Eigenschaften bei der Empfindlichkeitssteigerung entscheidend werden: Es ist zur Erhaltung der Lage der Resonanzfrequenz ω_0 nötig, die Steifigkeit S in gleichem Maße zu steigern, wie das Quadrat der elektrischen Feldstärke U_1/d_1. In einer

anderen Arbeit[1]) haben die Verfasser gezeigt, daß diese Steigerung von S auf hohe Beanspruchung des Membranmaterials hinausläuft, so daß die Empfindlichkeit des Kondensatormikrophons in der Hauptsache durch Materialeigenschaften der technisch zur Verfügung stehenden Materialien begrenzt wird.

Nachschrift von W. Schottky.

Die vorstehend mitgeteilten Ergebnisse lassen erkennen, daß ein 1926 von mir abgeleitetes Resultat über die optimale Empfangsgüte von Mikrophonen in seiner Tragweite eine Einschränkung erfahren muß; eine Einschränkung übrigens, die nicht nur von wissenschaftlichem, sondern auch von technischem Interesse ist, indem sie die Aussichten elektrostatischer Mikrophone wesentlich günstiger erscheinen läßt, als es nach den früheren Untersuchungen den Anschein hatte.

Da das damalige Resultat unter sehr allgemeinen Voraussetzungen abgeleitet scheint, liegt mir daran, gemeinsam mit den Verfassern des vorangehenden Aufsatzes festzustellen, daß die Einschränkung nicht bei den allgemeinen Sätzen, sondern bei der Diskussion des möglichen Frequenzganges spezieller Scheinwiderstände anzugreifen hatte. Es war von mir bei der Diskussion der noch richtigen Gleichung (22), a. a. O., stillschweigend vorausgesetzt worden, daß wie bei elektrischen oder mechanischen, so auch bei mechanisch-elektrischen Systemen ein gleicher Frequenzgang verschiedener Widerstandsglieder, jedoch mit umgekehrter Phase, nicht möglich ist. Diese Annahme ist nicht richtig; es kann beim Kondensatormikrophon, vom elektrischen Kreis aus gesehen, infolge der Rückwirkung der Membranbewegung auf den Kreis ein Scheinwiderstand $\Re_{ph}$ auftreten, der den Frequenzgang einer Kapazität, jedoch die Phase einer Induktivität hat. Durch diese „negative Kapazität" kann nach dem Vorschlag von Lueder die Eigenkapazität eines angeschlossenen Verstärkerkreises kompensiert werden, so daß, ohne Benutzung von Resonanzwirkungen, günstigere

[1]) H. Lueder u. E. Spenke, „Über Einfluß des Membranmaterials auf die Empfindlichkeit von Kondensatormikrophonen". Elektr. Nachrichtentechn., im Erscheinen. Die Verfasser diskutierten dort die Druckkammerempfindlichkeit, obwohl für die hauptsächlich interessierende Empfindlichkeit im freien Schallfeld nach Fußnote 5 auf S. 540 die sogenannte freie Schallfeldeichung maßgebend ist. Nun geht aber die Druckkammereichung aus der freien Schallfeldeichung dadurch hervor, daß die Strahlungshemmung $\mathfrak{H}_s$ neben der mechanischen Hemmung $\mathfrak{H}$ vernachlässigt wird. Man überzeugt sich leicht, daß dies in den in Frage kommenden Frequenzgebieten bei technisch ausführbaren Kondensatormikrophonen gestattet ist, weil dort $\mathfrak{H}_s \ll \mathfrak{H}$ ist.

Spannungsamplituden auftreten als bei verschwindendem $\Re_{ph}$. Infolgedessen kann die „Empfangsgüte" über den für verschwindendes $\Re_{ph}$ ermittelten Betrag hinausgehen.

Wenn demnach die im Zusammenhang mit praktischen Fragen notwendig gewordene Korrektur meiner früheren Überlegungen auch die allgemeinen Prinzipien nicht angreift, auf denen sie aufgebaut sind, so möchte ich hier doch die Gelegenheit benutzen, um zu diesen allgemeinen Sätzen einige Bemerkungen zu machen, die ihr Geltungsbereich präzisieren und, wenigstens theoretisch, etwas einschränken[1]). Den Hauptinhalt meiner damaligen Arbeiten[2]) bildete das sogenannte „Tiefempfangsgesetz"; ein Gesetz, das für elektrische, akustische und elektroakustische Empfänger aufgestellt wurde und das in seiner wichtigsten Form dazu benutzt werden konnte, um aus dem Sendewirkungsgrad dieser Apparate (oder den Nutz-, Verlust- und Phasenwiderständen bei Sendung) den Empfangswirkungsgrad beim Auftreffen einer Kugelwelle bzw. Dipolwelle zu bestimmen.

Der Inhalt dieses Gesetzes war kurz der, daß der Empfangswirkungsgrad eines Systems gegenüber seinem Sendewirkungsgrad einen Frequenzgang proportional dem reziproken Quadrat der Frequenz zeigt, also nach hohen Frequenzen abfällt. Dieses Gesetz wurde aus den Rayleighschen Reziprozitätssätzen abgeleitet, und die Ableitung kann im vollen Umfange aufrechterhalten werden. Einschränkungen sind jedoch insofern zu machen, als es einige Fälle gibt, in denen diese Reziprozitätssätze nicht als gültig angenommen werden dürfen. Bei der Ausbreitung elektrischer Wellen ist ein derartiger Fall durch die Untersuchungen von Appleton und Barnett bekanntgeworden[3]). Elektrische Wellen, die in der Heavisideschicht durch mitschwingende Elektronen abgelenkt werden, können im Magnetfeld der Erde eine Dreheinwirkung erhalten, die den Voraussetzungen des Reziprozitätstheorems widerspricht. Dieser Fall ist jedoch für die abgeleiteten Sätze über den Empfangswirkungsgrad elektrischer Stationen ohne Bedeutung, wenn der Wirkungsgrad auf die Feldgrößen der ankommenden Welle bezogen wird und wenn der Empfänger nicht selbst in der Heavisideschicht liegt.

---

[1]) Bei diesen Überlegungen bin ich von Herrn E. Spenke in dankenswerter Weise unterstützt worden.

[2]) Außer der zitierten Arbeit handelt es sich um folgende beiden Veröffentlichungen: Das Gesetz des Tiefempfangs in der drahtlosen Technik. ZS. f. Hochfrequenztechn. **27**, 131, 1926; das Gesetz des Tiefempfangs in der Akustik und Elektrodynamik, Berl. Ber. 1926, S. 116.

[3]) E. V. Appleton u. M. A. F. Barnett, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 672, 1925; vgl. auch A. Sommerfeld, ZS. f. Hochfrequenztechn. **26**, 93, 1925.

Eine andere Abweichung vom Reziprozitätstheorem finden wir bei der Kopplung des mechanischen und elektrischen Kreises in einem elektrodynamischen Empfänger. An einer Stelle meiner Arbeit[1]) war aus dem Reziprozitätstheorem die Folgerung abgeleitet worden, daß die beiden Kopplungskoeffizienten $\mathfrak{W}_{ik}$ und $\mathfrak{W}_{ki}$ zweier direkt miteinander gekoppelter Systeme i und k sowohl der Größe wie der Phase nach miteinander übereinstimmen müssen. Ein Zurückgehen auf die Grundlagen des Reziprozitätstheorems zeigt, daß dieser Befund eher eine Voraussetzung als eine Folgerung des Reziprozitätstheorems darstellt; und gerade in den auf elektro-dynamischem und ferro-magnetischem Prinzip beruhenden elektromechanischen Apparaten tritt der Fall ein, daß die Kopplungskoeffizienten zwar dem Betrage, aber nicht mehr dem Vorzeichen nach[2]) gleich sind. Infolgedessen ist die unter der Annahme einer allgemeinen Gültigkeit der Reziprozitätssätze abgeleitete Behauptung, daß die Kopplungskoeffizienten linearer Systeme immer der Größe und Phase nach gleich sein müssen, entsprechend zu korrigieren. Bei Empfang akustischer Wellen mit einem elektrodynamischen Mikrophon sind also, streng genommen, die Voraussetzungen des Reziprozitätstheorems nicht mehr erfüllt. Da jedoch die Vorzeichenumkehr des einen Kopplungskoeffizienten zweier miteinander gekoppelter Kreise nur das Vorzeichen (die Phase), nicht den Betrag der auftretenden Elongations- und Geschwindigkeitsamplituden ändern kann, bleiben auch für elektrodynamische Empfänger alle quantitativen Formulierungen und Folgerungen des Tiefempfangsgesetzes richtig, insbesondere gilt Gleichung (22), a. a. O., noch zu Recht.

Wie Spenke an speziellen Beispielen zeigen konnte, gibt es jedoch auch Fälle, in denen die Anwesenheit eines oder mehrerer linearer Systeme

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **36**, 731, 1926.

[2]) R. L. Wegel, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **40**, 791, 1921; Ph. Le Corbeiller, Ann. Postes Télégr. Téléph. 1929, S. 1; W. Hähnle, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **11**, 1, 1932. Die Wahl des Vorzeichens der verschiedenen Kopplungskoeffizienten hängt noch davon ab, ob man in den *beiden* Kreisen die *zugeführte* Arbeit positiv rechnet oder nicht. Die obigen Aussagen gelten für die in der Mechanik übliche erste Festsetzung. Übrigens hängt mit der Beziehung zwischen den beiden Kopplungskoeffizienten auch die Frage der Entsprechung von mechanischen und elektrischen Systemen zusammen, die unter anderen Autoren Hähnle (a. a. O.) ausführlich behandelt hat; Hähnle zeigt, daß man auch bei den obengenannten elektromechanischen Systemen, für die $\mathfrak{W}_{ik} = -\mathfrak{W}_{ki}$ ist, durch einen Kunstgriff (Entsprechung von Strom und Kraft, Spannung und Geschwindigkeit) die Beziehung $\mathfrak{W}_{ik} = \mathfrak{W}_{ki}$ wieder herstellen kann und dadurch technisch sehr bequeme Ersatzschaltbilder erhält. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch auf diesen Kunstgriff verzichtet und durchweg nach Maxwell der Strom mit der Geschwindigkeit, die Spannung mit der Kraft in Parallele gesetzt.

mit antisymmetrischen Kopplungskoeffizienten eine Durchbrechung der Reziprozitätsbeziehungen zwischen Sende- und Empfangsgrößen auch dem *Betrage nach* zur Folge hat.

Schon die bereits erwähnte Fortpflanzung elektrischer Wellen in einer von einem Magnetfeld durchsetzten Elektronenatmosphäre ist hierfür ein Beispiel; die vorhandene Abweichung vom Reziprozitätsgesetz läßt sich hier auf das Auftreten antisymmetrischer Kopplungskoeffizienten zwischen den Feldstärken und Strömen der verschiedenen Koordinatenrichtungen zurückführen (vgl. insbesondere die zitierte Arbeit von Sommerfeld). Ein anderes Beispiel ist die gleichzeitige Einwirkung eines elektrodynamischen und eines elektrostatischen Mechanismus auf eine starre Mikrophonmembran. Hier würde also Gleichung (23) nicht mehr gelten. An die genaue Verfolgung derartiger Fälle wird man herantreten, wenn man sich von der Verwendung solcher Systeme irgendwelche Vorteile verspricht; in den normalen Fällen scheint es jedoch, daß die quantitativen Aussagen des Reziprozitätstheorems und die daraus abgeleiteten verschiedenen Formen des Tiefempfangsgesetzes als zuverlässige Wegweiser in allen allgemeinen Fragen des Empfangswirkungsgrades angesehen werden können.

Über Fehlerquellen bei Flüssigkeitsthermometern, die durch das Verhalten der in ihnen verwandten Indikatoren bedingt sind.

Von **Walter Grundmann** in Breslau.

(Eingegangen am 11. Oktober 1933.)

In der nachstehenden Arbeit werden die durch Kompressibilität, Gasabsorption, Überdestillieren und Kontraktion der Indikatoren bedingten Fehlerquellen bei Flüssigkeitsthermometern gekennzeichnet und experimentell nachgewiesen.

Im Gegensatz zu den Quecksilberthermometern ist bei den Flüssigkeitsthermometern der Kapillarraum über der Anzeigeflüssigkeit *stets* mit Luft oder einem gegen die Anzeigeflüssigkeit chemisch indifferenten Gase ausgefüllt, dessen Druck sich unter Zugrundelegung des normalen Siedepunktes der verwandten Flüssigkeit nach der für den geforderten Temperaturüberbrückungsbereich des Thermometers erforderlichen Siedepunktserhöhung zu richten hat. Dieser Gasdruck ist nun aber naturgemäß nicht konstant, sondern ändert sich mit der Temperatur, einmal nach dem Gay-Lussacschen Gesetz: $p_t = p_0\,(1 + \alpha t)$ und zum anderen Mal unter dem Einfluß der temperaturbedingten Volumenänderung der Thermometerflüssigkeit nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz: $v \cdot p = v_0 \cdot p_0$, und zwar *beide Male zugleich und im selben Sinne*. Bezeichnet man mit β den Kompressibilitätskoeffizienten der in Betracht gezogenen Indikatorflüssigkeit, mit v_0 ihr Anfangsvolumen und mit Δv die Volumenabnahme der Flüssigkeit unter dem Einfluß des auf ihr lastenden Anfangsgasdruckes p_0, so gilt angenähert die Beziehung:

$$v = \beta \cdot p_0 \cdot v_0 \tag{1}$$

oder

$$\Delta v_t = \beta \cdot p_t \cdot v_t = \beta \cdot p_0\,(1 + \alpha_L \cdot t) \cdot v_0\,(1 + \alpha_F \cdot t), \tag{2}$$

worin α_F den kubischen Ausdehnungskoeffizienten der betreffenden Flüssigkeit und $\alpha_L = 1/273{,}2$ den der Gase bezeichnet.

Für die Volumenänderung der Anzeigeflüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Gasdruckveränderung ergibt sich dann:

$$\frac{\mathrm{d}\,v}{\mathrm{d}\,t} = v_0\,(1 + \alpha_F t) - \Delta v_t, \tag{3}$$

oder:

$$\frac{\mathrm{d}\,v}{\mathrm{d}\,t} = v_0\,(1 + \alpha_F\,t)\cdot[1 - \beta\cdot p_0\,(1 + \alpha_L\,t)]. \tag{4}$$

Infolge des Ausdehnungskoeffizienten α_G des Glases ist aber nur die *scheinbare* Ausdehnung sowohl der Flüssigkeit als auch des Gases in Ansatz zu bringen, also

$$\alpha'_F = \alpha_F - \alpha_G \quad \text{und} \quad \alpha'_L = \alpha_L - \alpha_G, \tag{5}$$

so daß Gleichung (4) in die Form übergeht:

$$\frac{\mathrm{d}\,v}{\mathrm{d}\,t} = v_0\,(1 + \alpha'_F\cdot t)\cdot[1 - \beta\,p_0\cdot(1 + \alpha'_L\cdot t)], \tag{6}$$

Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß der Kompressibilitätskoeffizient mit der Temperatur zu und mit steigendem Druck abnimmt, also $\beta = f\,(t, p)$ ist. Beispielsweise ist β für Äthylalkohol bei 0^0 gleich 0,000096, bei 20^0 gleich 0,000118; dagegen ist β für Quecksilber bei 0^0 nur 0,000003, womit dieses der idealen, d. h. inkompressiblen Flüssigkeit sehr nahe kommt.

Als weitere Komplikation tritt hinzu, daß α_G der einzelnen Glassorten sich in sehr verschiedener Weise mit der Temperatur und dem Alter ändert, und daß die Ausdehnung der in der Thermometrie verwandten Anzeigeflüssigkeiten *bereits bei konstantem Druck* nicht streng linear mit der Temperatur vor sich geht, also

$$\alpha_F = \frac{v_{t_2} - v_{t_1}}{v_{t_1}\,(t_2 - t_1)} \tag{7}$$

für die verschiedenen Temperaturstufen $(t_2 - t_1)$ einen verschiedenen Wert besitzt.

Endlich muß bei Thermometern mit *großem* Temperaturüberbrückungsbereich noch die infolge der Glaselastizität bei hohen Temperaturen möglich werdende Gefäßerweiterung des Thermometers als zusätzliche Fehlerquelle berücksichtigt werden.

Aus all dem folgt zwangsläufig, daß es nicht angängig ist, die Einstellung und Eichung von Flüssigkeitsthermometern durch Festlegung nur der Fundamentalpunkte oder einiger weniger Fixpunkte vorzunehmen. Da es zudem nur selten gelingt, Kapillaren herzustellen, die auf ihrer ganzen Länge vollkommen gleich kalibriert sind, ist auch die Einstellung unter Verwendung sogenannter Mutterskalen unzweckmäßig. Vielmehr muß jedes wissenschaftlichen Zwecken dienende Thermometer an ein Normalthermometer angeschlossen werden, wobei die anzubringenden Gradwertkorrektionen tunlichst von 5 zu 5^0 — bei Thermometern mit kleinen Über-

brückungsbereichen in entsprechend kleineren Gradabständen — anzugeben sind.

Aber auch eine so durchgeführte Eichung hat für die mit Flüssigkeitsthermometern erreichbare Meßgenauigkeit nur einen beschränkten Wert, da sie, wie im folgenden gezeigt wird, nicht sämtliche Fehlerquellen zu beseitigen imstande ist.

In Tabelle 1 sind die Meßergebnisse mit fünf verschiedenen Flüssigkeitsthermometern in siedendem Wasser von der Effektivtemperatur $t = 99{,}8^0$ C aufgeführt. Der „herausragende Faden" wurde durch Eintauchen der Thermometer ungefähr bis zur 98°-Marke vermieden. Die Thermometer Nr. 1, 4 und 5 waren bis 100° C, Nr. 2 bis 135° C und Nr. 3 bis 250° C graduiert.

Tabelle 1.

Thermometer Nr.	Temperaturanzeige der Thermometer nach									
	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240 Min.
1	99,0	99,2	99,4	99,7	99,7	99,6	99,3	99,1	98,6	98,4
2	100,0	100,3	100,3	100,5	100,6	100,8	100,6	100,3	100,2	100,1
3	99,5	99,5	99,4	99,4	—	99,2	98,9	99,0	98,9	98,8
4	99,6	99,8	99,8	99,6	99,5	99,3	99,0	98,8	98,5	98,0
5	99,3	99,3	99,5	99,7	99,8	99,5	99,2	98,6	98,2	97,8

Aus den Daten der Tabelle geht hervor, daß die Thermometer 1, 2, 4 und 5 anfangs einen deutlichen „Temperaturanstieg" erfahren, um danach wieder zu fallen, und zwar beträgt die Amplitude während der Beobachtungszeit (4 Stunden) im Extremfall bis zu 1,6° C (Thermometer Nr. 4). Der anfängliche Anstieg der Thermometer dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Flüssigkeit unter dem Einfluß des infolge der Temperaturerhöhung und der Volumenvergrößerung des Temperaturindikators verstärkten Gasdrucks auf den Meniskus einen Teil des Gases absorbiert, wodurch sich der Gasdruck und dementsprechend Δv_t [Gleichung (2)] verringert. Mit der Trägheit der Thermometer kann der anfängliche Anstieg keinesfalls in Zusammenhang gebracht werden; dies geht klar aus den für das Thermometer Nr. 3 erzielten Daten hervor, das trotz *größerer* thermischer Trägheit in den gleichen Beobachtungszeiten keinen Anstieg erkennen läßt. Im Gegenteil läßt die Tatsache, daß Thermometer Nr. 3 keinen Anstieg mit der Zeit aufweist, die Deutung zu, daß entweder die prozentuale Gasdruckzunahme beim Meniskusstand von rund 100° C noch zu klein ist, um eine ausschlaggebende vermehrte Gasabsorption hervorzurufen, oder sich die

Flüssigkeit bereits in dem Zustand einer Quasisättigung in bezug auf die Gasabsorption befindet[1]).

Nach dem Anstieg tritt ein Absinken des Meniskus ein, das daher rührt, daß ein Teil der Flüssigkeit langsam abdestilliert; dies macht sich visuell in einem „Beschlagen" und späterhin sogar in größerer Tropfenbildung in dem obersten Teil der Kapillare bemerkbar. Das Überdestillieren von Flüssigkeit geht aber oftmals schon bei relativ niedrigen Temperaturen vor sich. Dies beweist beispielsweise der bei 99,8° C bereits einsetzende „Temperaturabfall" von Thermometer Nr. 3, das bis + 250° C graduiert war. Bei den in der Meteorologie gebräuchlichen Minimumthermometern ist ein Abdestillieren der Flüssigkeit schon bei Temperaturen zwischen 10 und 20° C festgestellt worden. Die allein dadurch bedingten Fehler (Minderanzeige) können unter Umständen mehr als ein Grad Celsius betragen. Unter dem Einfluß der Sonnenbestrahlung (z. B. beim Bodenminimumthermometer) kann der durch das Überdestillieren hervorgerufene Fehler sogar noch erheblich gesteigert werden.

Eine weitere Fehlerquelle bei Messungen mit Flüssigkeitsthermometern liegt in der ausgeprägten zeitlichen Inkonstanz der Fundamentalpunkte begründet, welche durch die strukturelle Veränderlichkeit der Anzeigeflüssigkeiten bedingt ist. Einige der gebräuchlichen Thermometerflüssigkeiten zeigen nämlich im Laufe der Zeit Polymerisations- und Kontraktionserscheinungen, die durch Lichteinflüsse verstärkt und beschleunigt werden können. Besonders stark treten diese Kontraktionserscheinungen oftmals bei Mischungen verschiedener Flüssigkeiten auf. Sind beispielsweise die Volumina zweier miteinander gemischter Flüssigkeiten v_1 und v_2, so ist:

$$v < v_1 + v_2 \tag{8}$$

oder

$$v = (v_1 + v_2) \cdot q, \tag{9}$$

wobei der Kontraktionskoeffizient $q < 1$ eine Funktion der Zeit darstellt.

Außerdem können die den Indikatoren zur Erzielung einer bequemeren Temperaturablesung zugesetzten Farbstoffe mitunter insofern katalytische oder aktivierende Wirkungen besitzen, als sie die Kontraktion oder Polymerisation beschleunigen oder unter irgendwelchen äußeren Einflüssen, wie beispielsweise der Strahlung, eine irgendwie geartete physikalische oder

[1]) Beim Thermometer Nr. 3 lag die 100°-Marke noch unterhalb der Mitte der Gesamtkapillarlänge. Da zudem dieses Thermometer bis 250° graduiert war, und eine Alkoholfüllung besaß, muß diese bereits bei relativ niedrigen Temperaturen unter starkem Gasdruck stehen.

chemische Veränderung der Anzeigeflüssigkeit in die Wege leiten[1]), die ohne den Farbstoffzusatz *nicht* oder erst in größerem Zeitraum eintreten würde.

Zusammenfassung. Die mit Flüssigkeitsthermometern erreichbare Meßgenauigkeit ist wesentlich bestimmt durch das Verhalten der Anzeigeflüssigkeiten in bezug auf *Kompressibilität, Gasabsorption, Überdestillieren* und *Kontraktion.* Der durch das additive Zusammenwirken dieser *variablen Faktoren* mögliche Fehler kann die bei Temperaturmessungen mit Flüssigkeitsthermometern übliche Toleranz weit überschreiten. Eine rechnerische Erfassung der Fehlergröße ist nicht möglich. Durch häufigeren Anschluß der Flüssigkeitsthermometer an Normalthermometer kann der mögliche Fehlerbetrag lediglich insofern *eingeschränkt* werden, als dadurch diejenige Nullpunktsdepression erfaßt wird, welche durch die von der Zeit abhängige Kontraktion hervorgerufen wird.

---

[1]) W. Grundmann, Untersuchungen zur Thermometrie, Breslau 1933; s. auch F. W. Higgins u. E. C. Bilham, Changes of Zero in spirit Thermometers, Professional Notes Nr. 51 (4, Nr. 11). Air Ministry Meteorological Office, London 1929.

Die Linienabsorption des Natriumdampfes an beiden *D*-Linien[1]).

Von **W. Zehden** in Moskau.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1933.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, die Linienabsorption an der D_1- und an der D_2-Linie des Na getrennt im Dampfdruckintervall $1 \cdot 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ mm Hg auf etwa 4% genau zu messen. Aus den Absorptionen werden in wohlbekannter Weise die f-Werte der D-Linien berechnet. Es ergibt sich: $f_{D_1} = 0{,}267$, $f_{D_2} = 0{,}532$. Es wird gezeigt, daß diese Werte mit den Ergebnissen von Magnetorotationsmessungen an den D-Linien qualitativ übereinstimmen, wenn man die Hyperfeinstruktur berücksichtigt. Es werden unter Zugrundelegung der aus der Magnetorotation berechneten f-Werte 0,35 bzw. 0,70 und der von Schüler angegebenen Hyperfeinstrukturaufspaltung 0,023 bzw. 0,021 Å die Werte der Linienabsorption für verschiedene Dampfdrucke und Schichtdicken berechnet. Für den Kernspin werden versuchsweise die Werte $^1/_2$ und $^3/_2$ gesetzt. Es zeigt sich, daß die gemessenen Absorptionen systematisch höher liegen als die berechneten. Berücksichtigung der sekundären Resonanz vergrößert das Absorptionsvermögen in dem den Messungen entsprechenden Sinne. Möglicherweise beruht die noch bestehende Differenz zwischen Theorie und Messung auf unzulässiger Extrapolation der Dampfdruckformel.

1. Theoretische Vorbemerkungen.

§ 1. Die für die Erscheinungen der Absorption, Dispersion und Magnetorotation in Gasen maßgebende Größe ist die sogenannte Oszillatorenstärke f. In der klassischen Elektronentheorie ist dieses f als die Anzahl klassischer Oszillatoren pro Atom definiert:

$$f = \frac{\mathfrak{N}}{N}. \tag{1}$$

$\mathfrak{N}$ ist die Zahl der Oszillatoren oder „Dispersionselektronen", N die Zahl der Atome, beide bezogen auf die Volumeneinheit. In der Quantentheorie wird jedem Übergang im Atom ein Oszillator zugeordnet, und die Größe f gibt an, wievielmal stärker oder schwächer das Atom auf auffallende Strahlung reagiert als ein klassischer Oszillator gleicher Eigenfrequenz.

[1]) Die Untersuchungen wurden durchgeführt im Jahre 1932 in der Abteilung Ladenburg des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Entspricht diese Frequenz quantenmäßig dem Übergang aus einem oberen Zustand k in einen unteren Zustand j, so ist

$$f_{kj} = \frac{g_k}{g_j} \cdot \frac{\tau}{3} \cdot A_{kj} \text{ [1]}. \tag{2}$$

g_k und g_j sind die statistischen Gewichte des oberen und unteren Zustandes, $\tau = \frac{3\,m\,c^3}{8\,\pi^3\,e^2\,\nu_{kj}^2}$ (e und m Ladung und Masse des Elektrons, c Lichtgeschwindigkeit, ν_{kj} Frequenz des Quantensprunges k—j) ist die Abklingungszeit eines klassischen Oszillators der betreffenden Frequenz, A_{kj} ist die Übergangswahrscheinlichkeit des Quantensprunges k—j. Durch Identifizierung des klassischen und des quantentheoretischen f-Wertes behält auch in der Quantentheorie die Größe $\mathfrak{N}$ formal ihre Bedeutung.

§ 2. Zur Bestimmung des f-Wertes einer Spektrallinie sind unter anderem zwei Methoden üblich, erstens die Messung der Dispersion oder, was prinzipiell dasselbe bedeutet, der Magnetorotation in unmittelbarer Nähe der Linie, und zweitens die Messung der Absorption im Innern der Linie. Wenn die Intensität in der Linie Dopplerverteilung besitzt, ist der Absorptionskoeffizient[2] k_0 der Linienmitte mit dem f-Wert durch folgende Gleichung verbunden:

$$f = \frac{m\,c}{2\,e^2\,\lambda_0} \cdot \frac{\bar{q}\,k_0}{N} \text{ [3]}. \tag{3}$$

$\bar{q}$ ist die mittlere thermische Atomgeschwindigkeit, λ_0 ist die Wellenlänge der Linienmitte. Im allgemeinen ist es nicht möglich, den Absorptionskoeffizienten der Linienmitte durch direkte Messung zu bestimmen. Denn wegen der geringen Linienbreiten wäre dazu eine viel höhere spektrale Auflösung notwendig, als sie uns zur Verfügung steht. Dagegen ist es möglich, unter Zugrundelegung eines geeigneten Absorptionsgesetzes aus der Gesamtabsorption der Linie den Absorptionskoeffizienten k_0 der Linienmitte zu berechnen. Ein solches Absorptionsgesetz, das sich im Experiment ziemlich gut realisieren läßt, liefert uns die von R. Ladenburg und

---

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; R. Ladenburg u. F. Reiche, Naturwissensch. **11**, 584, 1923.

[2]) Bezeichnet I_d die von einem absorbierenden Medium durchgelassene, I_e die einfallende Intensität, so gilt

$$I_d = I_e \cdot e^{-k_\nu l}.$$

k_ν ist der von der Frequenz ν abhängige Absorptionskoeffizient, l die Dicke der absorbierenden Schicht. Bei Dopplerverteilung siehe Gleichung (5).

[3]) R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 775, 1914.

F. Reiche[1]) definierte Linienabsorption. Als Lichtquelle betrachtet man dabei eine gleichmäßig angeregte leuchtende Dampfschicht von bestimmter Temperatur, bestimmtem Druck und einer bestimmten endlichen Dicke. Die Intensitätsverteilung einer von einer solchen Schicht ausgestrahlten Spektrallinie ist gegeben durch den Ausdruck $\text{const} \cdot (1 - e^{-k_\nu l})$. l ist die Schichtdicke, k_ν ist der von der Frequenz ν abhängige Absorptionskoeffizient der Linie. Bei der Berechnung dieser Intensitätsverteilung ist die sehr wesentliche Voraussetzung gemacht, daß Licht, welches auf seinem Wege durch die leuchtende Schicht von dieser wieder absorbiert wird, auf keine Weise mehr zur Beobachtung gelangt[2]). Als absorbierende Schicht betrachtet man eine unangeregte, aber sonst der leuchtenden völlig gleiche Dampfschicht. Die Größe $k_\nu l$ ist also für die leuchtende und für die absorbierende Schicht gleich. Die gesamte Absorption, d. h. die Größe $1 - \frac{\text{durchgelassene Intensität}}{\text{einfallende Intensität}}$, wird unter diesen Voraussetzungen Linienabsorption A_L genannt und ist gegeben durch

$$A_L = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-k_\nu l})^2 \, \mathrm{d}\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-k_\nu l}) \, \mathrm{d}\nu}. \tag{4}$$

Nun wird noch angenommen, daß die betrachtete Spektrallinie eine Einfachlinie ist, und daß ihre Intensitätsverteilung nur durch den Dopplereffekt bestimmt wird[3]). Dann ist

$$k_\nu = k_0 e^{-\alpha^2 (\nu - \nu_0)^2}. \tag{5}$$

ν_0 ist die Frequenz der Linienmitte, $\alpha^2 = \frac{4c^2}{\pi \nu_0^2 q^2}$. Unter dieser Voraussetzung kann man die Integrale in Gleichung (4) durch Reihenentwicklung und gliedweise Integration auswerten. Man erhält

$$\left.\begin{aligned} A_L &= \frac{a_1 k_0 l - a_2 (k_0 l)^2 + - \cdots + (-1)^{n+1} a_n (k_0 l)^n + - \cdots}{1 - b_1 k_0 l + b_2 (k_0 l)^2 - + \cdots + (-1)^n b_n (k_0 l)^n + - \cdots}, \\ a_n &= \frac{2^{n+1} - 2}{(n+1)! \sqrt{n+1}}, \quad b_n = \frac{1}{(n+1)! \sqrt{n+1}}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

[1]) R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913.

[2]) Siehe die ausführliche Besprechung in § 21.

[3]) Vgl. R. Ladenburg u. F. Reiche, Schles. Ges. f. vaterl. Kultur 24. Februar 1914; C. R. **158**, 1788, 1914.

In der Tabelle 1, die einer Arbeit von R. Ladenburg und S. Levy[1]) entnommen ist, sind eine Reihe $k_0 l$-Werte und die dazugehörigen A_L-Werte zusammengestellt. Bis $k_0 l = 2{,}8$ haben H. Kopfermann und W. Tietze[2]) A_L nach Gleichung (6) berechnet, die höheren A_L-Werte hat S. Levy[1]) durch graphische Auswertung der Integrale in Gleichung (4) unter Voraussetzung von Gleichung (5) bestimmt.

Tabelle 1.

$k_0 l$	A_L	$k_0 l$	A_L	$k_0 l$	A_L
0,1	0,070	1,3	0,538	2,5	0,715
0,2	0,129	1,4	0,562	2,6	0,724
0,3	0,181	1,5	0,583	2,7	0,732
0,4	0,232	1,6	0,602	2,8	0,738
0,5	0,284	1,7	0,619	3	0,750
0,6	0,327	1,8	0,634	4	0,800
0,7	0,366	1,9	0,649	5	0,835
0,8	0,401	2,0	0,662	10	0,880
0,9	0,433	2,1	0,675	20	0,895
1,0	0,465	2,2	0,685	100	0,925
1,1	0,491	2,3	0,695	1000	0,950
1,2	0,516	2,4	0,706		

§ 3. R. Ladenburg und R. Minkowski[3]) haben durch Messung der Magnetorotation an den D-Linien des Na die $\mathfrak{N}$-Werte für D_1 und D_2 bestimmt und daraus nach Gleichung (1) die f-Werte berechnet. Sie finden

$$f_{D_1} = 0{,}33, \quad f_{D_2} = 0{,}67.$$

Durch Messung der natürlichen Breite der D-Linien haben R. Minkowski[4]) und M. Weingeroff[5]) diese Werte bestätigt. Nach den neuesten Na-Dampfdruckmessungen von R. Ladenburg und E. Thiele[6]) kommen unter Berücksichtigung des Molekülprozentgehaltes im Na-Dampf etwas höhere Werte heraus, und zwar

$$f_{D_1} + f_{D_2} = 1{,}05,$$

also, da $f_{D_1} : f_{D_2} = 1:2$,

$$f_{D_1} = 0{,}35, \quad f_{D_2} = 0{,}70.$$

---

[1]) R. Ladenburg u. S. Levy, ZS. f. Phys. **65**, 189, 1930.
[2]) H. Kopfermann u. W. Tietze, ebenda **56**, 604, 1929.
[3]) R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921; R. Ladenburg u. R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 133, 1921.
[4]) R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.
[5]) M. Weingeroff, ebenda **67**, 679, 1931.
[6]) R. Ladenburg u. E. Thiele, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 161, 1930; ZS. f. Phys. **72**, 697, 1931.

In der vorliegenden Arbeit, die auf Veranlassung von Prof. R. Ladenburg unternommen wurde, wurden die *f*-Werte der *D*-Linien nach der Methode der Linienabsorption bestimmt. Es war von vornherein zu erwarten, daß die aus der gemessenen Absorption nach Tabelle 1 und Gleichung (3) berechneten *f*-Werte nicht mit den aus der Magnetorotation berechneten übereinstimmen würden; denn die *D*-Linien sind keine Einfachlinien, sondern sie besitzen eine Hyperfeinstruktur[1]). Dieser Punkt wird weiter unten ausführlich behandelt werden.

II. Versuchsanordnung.

§ 4. Um die im Ansatz der Linienabsorption enthaltenen Annahmen über die leuchtende Schicht möglichst gut zu realisieren, wurden die Absorptionsmessungen an dem Licht einer Resonanzlampe von bekannter Temperatur und bekanntem Druck des Na-Dampfes und bekannter Dicke

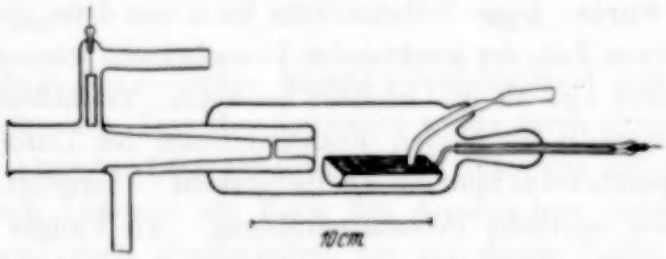

Fig. 1.

der angeregten Dampfschicht ausgeführt. Damit die Intensitätsverteilung in den *D*-Linien der Resonanzstrahlung unabhängig von der Verteilung in der anregenden Strahlung war, wurde die Resonanzstrahlung in einer Richtung senkrecht zur Richtung der anregenden Strahlung[2]) beobachtet. Ferner wurde durch Einstrahlung in das *kalte* Resonanzgefäß festgestellt, daß von der anregenden Lichtquelle stammendes Streulicht in der Beobachtungsrichtung nicht vorhanden war.

§ 5. Lichtquelle. Als anregende Lichtquelle wurde eine Na-Lampe nach dem von G. Cario und W. Lochte-Holtgreven[3]) angegebenen Prinzip benutzt (Fig. 1). Über Lampen dieser Art ist schon so viel veröffentlicht worden[4]), daß hier auf eine genaue Beschreibung verzichtet werden kann. Nur auf zwei konstruktive Änderungen sei hingewiesen,

[1]) Vgl. die ähnliche Betrachtung für die Hg-Linie 2537 Å bei H. Kopfermann u. W. Tietze, l. c.

[2]) W. Rump, ZS. f. Phys. **29**, 196, 1924.

[3]) G. Cario u. W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **42**, 22, 1927.

[4]) G. Cario u. W. Lochte-Holtgreven, l. c.; W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **47**, 362, 1928; H. H. Hupfeld, ebenda **54**, 484, 1929.

da diese eine wesentliche Verbesserung bedeuten. Als Kathode dient bei dieser Lampe ein Eisenschiff, in das das gut vorgereinigte Na durch das von außen hineinführende Rohr im Vakuum eingefüllt wurde. Das Schiff ist oben durch ein feinmaschiges Drahtnetz verschlossen, damit das Na beim Betrieb der Lampe nicht herausspritzen kann. Durch diese Anordnung vermeidet man eine Berührung des metallischen Na mit der Glaswand, was für die Lebensdauer der Lampe von größter Wichtigkeit ist. Das verdampfte Na kehrt nach dem Betrieb, soweit es nicht die Lampe verlassen hat, immer wieder zur Kathode zurück, da sich diese schneller abkühlt als die Glaswand. Ferner erreicht man mit dieser „Na-Kathode" bereits bei ziemlich niedrigen Temperaturen (170 bis 180°) eine sehr intensive Na-Entladung, wodurch auch wieder die Lebensdauer der Lampe verlängert wird. Eine andere wichtige Änderung besteht darin, daß der Schlitz, bis zu dem der Na-Dampf vordringt, in die Mitte des Ofens, d. h. an die heißeste Stelle verlegt wurde. Denn Selbstumkehr kann nur dann nicht auftreten, wenn die vorderen Teile der leuchtenden Dampfschicht wärmer oder wenigstens nicht kälter sind als die dahinter liegenden. Tatsächlich zeigt dieses Modell im Gegensatz zu älteren Konstruktionen bei Untersuchung mit einer Lummerplatte keine Spur einer Selbstumkehr und erzeugt in Na-Dampf von 100° bereits deutliche Resonanzstrahlung. Als Füllgas dient Argon von etwa 4 mm Druck. Die Lampe wird mit einem Hochfrequenzgerät gezündet und unter Verwendung eines Vorschaltwiderstandes von etwa 800 Ohm mit 240 Volt und 100 bis 200 mA betrieben. Die Betriebstemperatur beträgt 170 bis 200°. Die Lampe besteht aus Supraxglas. Die Zuleitungen der Elektroden sind Wolframdrähte, die mit amerikanischem Bleiglas G 702 P eingeschmolzen sind. Dieses hier beschriebene Modell ist seit zwei Jahren in Gebrauch, hat weit über 1000 Brennstunden und ist noch vollständig in Ordnung.

§ 6. Resonanzgefäß. Beim Bau einer Resonanzlampe muß man bekanntlich folgenden wichtigen Punkt beachten. Die anregende Strahlung muß das Fenster, durch das die Resonanzstrahlung beobachtet werden soll, streifen können, damit zwischen der leuchtenden Resonanzschicht und dem Beobachtungsfenster keine unangeregte absorbierende Dampfschicht liegt. Das Einstrahlungsfenster muß also bis an die Kante, an der es mit dem Beobachtungsfenster zusammenstößt, verzerrungsfrei durchsichtig sein. Da man bei einem Resonanzgefäß für Na die Scheiben nicht wie bei einem Gefäß für Hg aufkitten kann (es wäre dazu ein Kitt erforderlich, der hochvakuumdicht ist, 200° aushält und von Na nicht angegriffen wird), wurde das Gefäß vom Verfasser in folgender Weise hergestellt.

Von einer Supraxglasscheibe wurde ein etwa 18 mm breiter und 200 mm langer Streifen abgeschnitten und in einer sehr schmalen Leuchtgas-Sauerstoffgebläseflamme so gebogen, wie Fig. 2 zeigt. Man kann, wenn man das Glas nur gerade bis zum Erweichen erwärmt und die Biegung schnell und scharf ausführt, leicht erreichen, daß die Scheibe an der durch Pfeile bezeichneten Stelle vollkommen unverzerrt bleibt, so daß man also durch dieses Fenster Licht einstrahlen kann, das das andere Fenster streift. Nach sorgfältigem Kühlen wurde dieser Glaswinkel an beiden Schenkeln auf etwa 20 mm verkürzt und dann auf ein entsprechend vorbereitetes Supraxglasrohr aufgeschmolzen. Fig. 3 zeigt das fertige Resonanzgefäß.

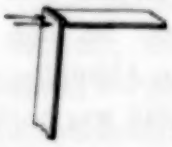

Fig. 2.

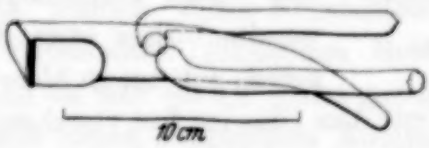

Fig. 3.

Das Na wurde in den seitlichen Ansatz hineindestilliert und am Ende des Ansatzes kondensiert. Das Resonanzgefäß wurde durch einen mit Fenstern versehenen elektrischen Ofen geheizt und die Temperatur mit einem Thermoelement, dessen Lötstelle am Ende des Ansatzrohres befestigt war, gemessen. Durch einen Blechstreifen, der von dieser Stelle bis ans Ende des Ofens reichte, wurde dafür gesorgt, daß innerhalb eines Bereiches von mehreren Zentimetern rings um das metallische Na die Temperatur immer 1 bis 2° unter der Temperatur des übrigen Resonanzgefäßes blieb, damit das Thermoelement die für den Dampfdruck maßgebende Temperatur anzeigte. Das zur Pumpe führende Rohr konnte durch einen in seinem Innern befindlichen, mit einem Eisenkern versehenen Schliff von außen mit einem Magneten verschlossen werden, damit der Na-Dampf nicht aus dem Gefäß hinausdiffundierte.

§ 7. Absorptionsgefäß. Auch die Herstellung eines brauchbaren Absorptionsgefäßes wurde durch den Umstand, daß man nicht kitten konnte, sehr erschwert, und auch das Aufschmelzen der Fenster in der Gebläseflamme kam hierfür nicht in Frage. Denn um gut meßbare Absorptionen zu erhalten, wurden Dampfschichten in der Größenordnung von 1 cm Dicke gebraucht. Wenn diese Schichtdicke auf 1% genau definiert und bekannt sein sollte, mußte der Abstand der Fenster auf 0,1 mm und weniger konstant und bekannt sein. In der Gebläseflamme kann man eine solche Genauigkeit höchstens mit Quarz und auch dann nicht sicher erreichen. Quarz wird aber von Na stark angegriffen und konnte deshalb nicht ver-

wendet werden. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren. Ein Supraxglasrohr von etwa 28 mm Weite und 2,5 mm Wandstärke mit seitlichem Kapillaransatz wurde an den Enden optisch planparallel geschliffen und poliert und seine Höhe auf 1% genau gemessen (Fig. 4). Auf diesen planparallelen Glasring wurden an beiden Seiten plane Supraxglasscheiben „aufgesprengt", d. h. bis auf Verschwinden der Interferenzstreifen zwischen Scheibe und Endfläche des Glasringes angepreßt. Solche aufgesprengten Flächen haften bekanntlich sehr fest aneinander und lassen sich nur durch ungleichmäßiges plötzliches Erwärmen wieder trennen. Dieses Gefäß wurde nun im elektrischen Ofen sehr langsam bis auf eine vorher ausprobierte Temperatur (bei dem hier verwandten Glase etwa 650°) erwärmt, bei der das Glas gerade anfängt zu kleben. Nach dem Abkühlen waren die Scheiben mit dem Glasring fest verschmolzen, das Gefäß war hochvakuumdicht und konnte ohne Gefahr mit der Gasflamme ausgeheizt werden. Auch nach dem Aufschmelzen gaben die Fenster auf ihrer ganzen Fläche mit einer aufgelegten planen Scheibe Interferenzringe, wodurch erwiesen war, daß die beim Aufschmelzen entstandenen Verzerrungen in der Größenordnung von 0,001 mm lagen. Es wurden zwei Gefäße hergestellt, das eine mit 0,359 cm, das andere mit 1,492 cm Fensterabstand. Das Na wurde in das Gefäß hineindestilliert und der Mündung der Kapillare gegenüber an der Wand kondensiert. An dieser Stelle wurde ein Thermoelement angebracht und in ähnlicher Weise wie beim Resonanzgefäß dafür gesorgt, daß die Temperatur hier immer 0,1 bis 0,3° niedriger war als in der Umgebung. Das Absorptionsgefäß konnte durch einen Schliff aus dem Strahlengang herausgeklappt werden.

Fig. 4.

§ 8. Die elektrischen Öfen. Bei den Öfen für das Resonanz- und das Absorptionsgefäß war besondere Sorgfalt darauf verwandt, daß sie in dem von den Gefäßen eingenommenen Bereich eine gleichförmige Temperatur lieferten. Aus diesem Grunde wurde ihre Länge ziemlich groß gewählt; der Resonanzofen war etwa dreimal so lang wie das Resonanzgefäß, der Absorptionsofen etwa zwölfmal so lang wie der Durchmesser des Absorptionsgefäßes. Ein Temperaturabfall nach den Ofenenden zu wurde dadurch weitgehend vermieden, daß der Heizdraht nach den Enden hin dichter gewickelt wurde als in der Mitte des Ofens. Der Abstand der Windungen wurde so groß gewählt, daß durch die in der Ofenwand befindlichen etwa 1,5 cm breiten Fenster keine nennenswerte Störung in der Gleichmäßigkeit der Wicklung hervorgerufen wurde. Nach Einbau der Gefäße und der kühlenden Blechstreifen wurde die Temperaturverteilung in den

Öfen geprüft, indem ein Thermoelement, wie schon oben beschrieben, dort an den Gefäßen befestigt wurde, wo sich das Na befand, und ein zweites bewegliches Thermoelement rings um die Gefäße herumgeführt wurde. Es zeigte sich, daß innerhalb einer Umgebung von 2 bis 3 cm um die festen Thermoelemente herum Temperaturgradienten von höchstens $0{,}15^0$/cm auftraten (und zwar immer in dem Sinne, daß die Temperatur unmittelbar am Na am niedrigsten war). Da nun die größte Entfernung von den festen Thermoelementen, innerhalb der sich noch metallisches Na befand, etwa 0,5 cm betrug, war die für den Dampfdruck maßgebende Temperatur sicher auf $0{,}1^0$ genau definiert.

§ 9. Temperaturmessung. Es wurden Silber-Konstantan-Thermoelemente benutzt, die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in dem Intervall 0—200^0 auf $0{,}1^0$ und bis 260^0 auf $0{,}2^0$ genau geeicht waren. Die Thermospannungen wurden mit einem Rapsschen Kompensationsapparat gemessen. Das dabei benutzte Normalelement war ebenfalls von der Reichsanstalt geprüft. Es wurde durch Nacheichen mit schmelzendem Eis, siedendem Wasser und siedendem Naphthalin (218^0 bei 760 mm) festgestellt, daß die Meßanordnung Werte lieferte, die völlig mit der Eichkurve der Reichsanstalt übereinstimmten.

§ 10. Temperaturkonstanz. Um die Temperatur gut konstant zu halten, war es nötig, Temperatur und Heizstrom der Öfen während einer Messung *dauernd* zu kontrollieren, damit auch die kleinsten Schwankungen sofort ausgeglichen werden konnten. Zur Feinregulierung des Heizstromes haben sich gewöhnliche Meßbrücken als Widerstände sehr bewährt. Die Temperaturschwankungen blieben während der Messungen unter $0{,}1^0$[1]).

§ 11. Optik. Zum leichteren Verständnis der optischen Anordnung sei vorher prinzipiell der Gang einer Absorptionsmessung beschrieben. Es wurde photometrisch die Helligkeit der Resonanzstrahlung bestimmt, einmal direkt und einmal durchs Absorptionsgefäß hindurch. Das Verhältnis der durchgelassenen zur direkten Intensität ist die Durchlässigkeit $\overline{D}$ von Na-Dampf plus Verschlußfenster des Absorptionsgefäßes, d. h. das Produkt aus der gesuchten Durchlässigkeit D des Na-Dampfes und der Durchlässigkeit D' der Fenster. Zur Bestimmung von D'[2]) wurde dann

[1]) Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. Wolfsohn und Herrn Gürgen für ihre liebenswürdige und zuverlässige Hilfe bei der Temperaturkontrolle während der Messungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

[2]) Es ist wichtig, diese Bestimmung bei jeder Messung von neuem vorzunehmen, da D' infolge allmählicher Bräunung des Glases mit der Zeit langsam abnimmt. Außerdem ist es wichtig, D' bei der Versuchstemperatur zu be-

ebenso die Durchlässigkeit des Absorptionsgefäßes für das Licht einer Glühlampe bestimmt, das durch ein Gelbfilter auf einen etwa 100 Å breiten Spektralbereich in der Umgebung der D-Linien beschränkt war. Diese Durchlässigkeit ist gleich D'; denn für Licht eines so großen Spektralbereiches kann die Absorption des Na-Dampfes, die sich nur auf kleine Bruchteile einer Ångströmeinheit erstreckt, vernachlässigt werden, und die Durchlässigkeit des Glases für das gelbe Licht der Glühlampe ist die gleiche wie für das reine D-Licht der Resonanzstrahlung, wie durch Kontrollmessungen mit *kaltem* Absorptionsgefäß ausdrücklich festgestellt wurde. Die gesuchte Absorption ist dann

$$A_L = 1 - D = 1 - \frac{\bar{D}}{\bar{D}'}.$$

A_L wurde für D_1- und D_2-Licht getrennt gemessen.

Die optische Anordnung wird durch Fig. 5a, b und c dargestellt. Fig. 5a hebt diejenigen Teile hervor, die bei der Photometrie der Resonanzstrahlung, Fig. 5b diejenigen, die bei der Photometrie der Glühlampe, Fig. 5c diejenigen, die zur Einstellung des Photometers auf reines D_1- bzw. reines D_2-Licht gebraucht werden.

Betrachten wir zunächst Fig. 5a. Das Licht der anregenden Na-Lampe *Na-L* durchsetzt die Glasscheibe Gl_1, wird durch die Linse L_8 parallel gemacht und fällt durch die Blende B_1 in das Resonanzgefäß R. B_1 ist so angebracht, daß das einfallende Licht das Austrittsfenster von R streift, und die Breite von B_1 ist gleich der Schichtdicke des Absorptionsgefäßes A. Die Resonanzstrahlung tritt durch die Blende B_2 aus, wird durch die Linse L_2 parallel gemacht, durchsetzt die Wollastonprismen WW, den Quarzblock Q, das Absorptionsgefäß A und den Lummer-Brodhunwürfel LB, und wird durch die Linse L_1 auf die Pupillenblende P abgebildet. Die Wollastonprismen WW und der Quarzblock Q bilden zusammen die von Wood[1]) angegebene Anordnung zur Trennung der D-Linien. Durch sie wird bewirkt, daß die Linse L_1 auf der Pupillenblende P drei Bilder der Blende B_2 nebeneinander entwirft. Das mittlere Bild enthält unpolarisiert die eine D-Linie und wird auf die Öffnung von P abgebildet, die beiden Randbilder enthalten senkrecht zueinander polarisiert die andere D-Linie und werden abgeblendet. Durch eine geringe Neigung des Quarzblocks Q (durch die eine Dickenänderung der durch-

stimmen; denn beim Abkühlen des Absorptionsgefäßes könnte sich vielleicht ein Hauch von Na auf den Fenstern niederschlagen und dadurch den für die Versuchstemperatur gültigen Wert von D' fälschen.

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **27**, 1018, 1914.

strahlten Quarzschicht bewirkt wird) kann man in den drei Bildern die D-Linien miteinander vertauschen. Die Einstellung dieser Anordnung auf die eine oder die andere D-Linie wird weiter unten beschrieben. Ein Teil des Lichtes von Na-L wird durch die Glasscheibe Gl_1 reflektiert, durchsetzt das Gelbfilter F und fällt auf die Linse L_5. Diese entwirft über das totalreflektierende Prisma TP auf der Linse L_4 ein Bild von Na-L. Das von dort ausgehende Licht wird durch die beiden fest eingestellten Nicols N_2 und N_3 auf eine Helligkeit von der Größenordnung der Resonanzhelligkeit reduziert und kann dann durch den Nicol N_1 meßbar geschwächt werden.

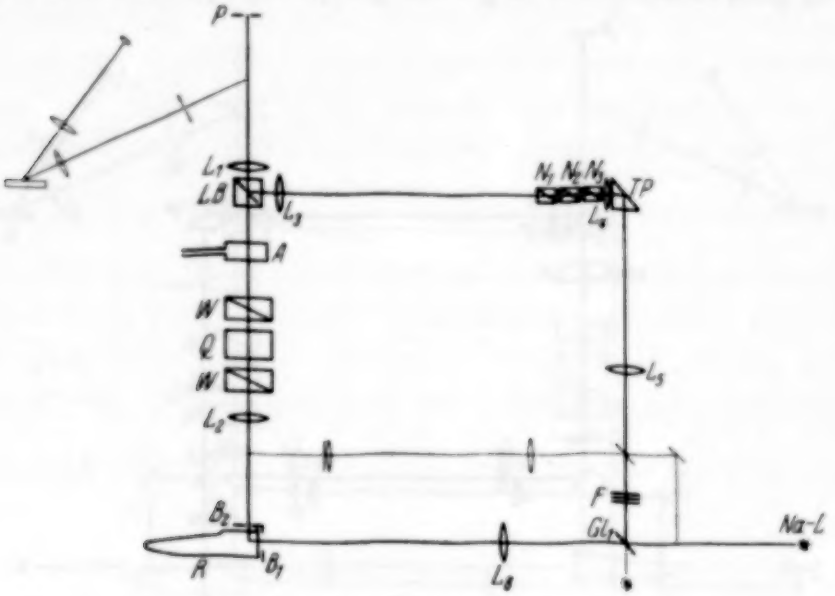

Fig. 5 a.

Das Licht wird durch die Linse L_3 parallel gemacht und durch die totalreflektierenden Felder des Lummer-Brodhunwürfels LB auf die Linse L_1 geworfen. Diese bildet zusammen mit L_3 das auf L_4 befindliche Bild der Na-L auf der Pupille P ab. Die Linse L_4 erzeugt zusammen mit L_3 in LB ein Bild der gleichmäßig erleuchteten Linsenfläche L_5. Wichtig für einwandfreies Arbeiten des Photometers ist, daß nur zwei wirksame Blenden vorhanden sind, nämlich die Begrenzung des Gesichtsfeldes und die Pupille. Die Begrenzung des Gesichtsfeldes ist durch den Rand des Lummerwürfels gegeben. Die Durchmesser von L_1, A, W, Q, L_2, L_3, L_5 müssen größer sein als der Durchmesser von LB. Damit die Pupillenblende P wirksame Blende ist, müssen die Bilder von B_2 und Na-L, die auf der Öffnung von P entstehen, etwas größer sein als diese. Auch die Nicols dürfen nicht als Blende wirken. Deshalb wird die Lichtquelle Na-L nicht direkt nach P, sondern erst nach L_4 abgebildet, damit dort unmittelbar vor den Nicols eine natürliche Ver-

engung des Strahlenganges entsteht. Die Farbe des Lichtes der *Na-L* ist etwas von der der Resonanzstrahlung verschieden, da es außer den *D*-Linien noch schwach andere Na-Linien und Argonlinien enthält. Bei der Photometrie ist aber auch ein *geringer* Farbenunterschied zwischen dem zu untersuchenden Licht und dem Vergleichslicht sehr störend. Deshalb wurde das Gelbfilter *F* eingeschaltet, das von dem Licht der Lampe nur die *D*-Linien durchläßt. Hält man nun das Auge an die Öffnung von *P*, so erblickt man den durch L_1 schwach vergrößerten Lummerwürfel, dessen Felder ganz homogen erleuchtet erscheinen. Die relative Helligkeit der

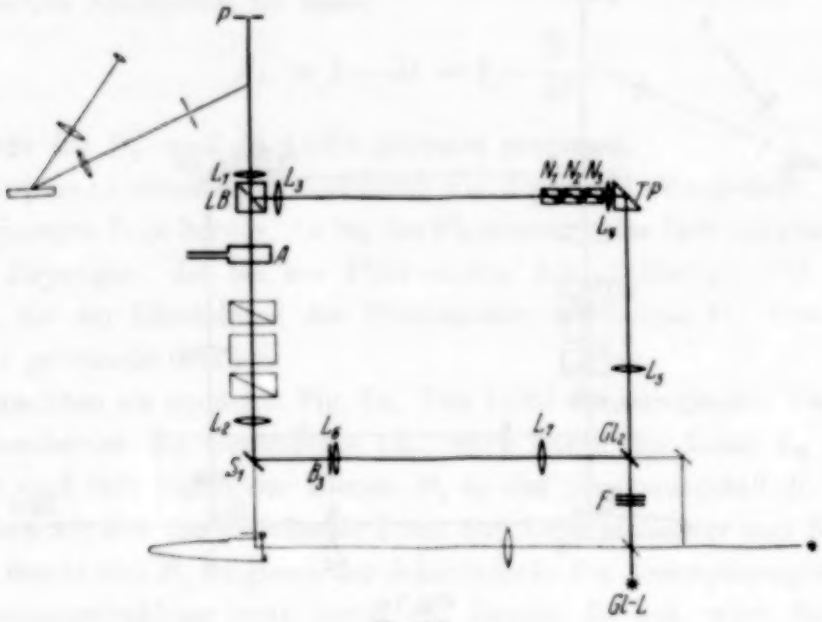

Fig. 5 b.

Felder zueinander wird durch Bewegen des Auges vor der Blende *P* nicht beeinflußt. Bringt man durch Drehen des Nicols N_1 die Felder auf gleiche Helligkeit, so verschwindet der Trennungsstrich, und es erscheint ein völlig homogenes Gesichtsfeld[1]).

Zur Photometrie mit der Glühlampe (Fig. 5b) wird der Spiegel S_1 in den Strahlengang gebracht, die Na-Lampe abgeblendet und die Glühlampe *Gl.-L* (mit Opalglaskolben) eingeschaltet. Die *Gl.-L* ist so justiert, daß sie mit dem Spiegelbild der *Na-L* in der Glasscheibe Gl_1 (s. Fig. 5a) optisch identisch ist. Ihr Licht geht also ebenso wie vorher das Licht der *Na-L* durch die Nicols in den Lummerwürfel und wird dann auf *P* ver-

[1]) Herrn Dr. Bechstein von der Firma Schmidt & Haensch gebührt mein aufrichtiger Dank für seine wertvollen, den Photometerbau betreffenden Ratschläge.

einigt. Ein Teil des Lichtes wird an der Glasscheibe Gl_2 reflektiert und fällt auf die Linse L_7. Diese bildet die $Gl.$-L auf die Linse L_6 ab, der die Blende B_3 unmittelbar anliegt. Das Spiegelbild von B_3 im Spiegel S_1 ist optisch identisch mit der Blende B_2 (s. Fig. 5a). Das Licht gelangt also von B_3 auf demselben Wege wie vorher die Resonanzstrahlung nach P. Die Linse L_6 spielt eine ähnliche Rolle wie L_4. Sie bildet zusammen mit L_2 die gleichmäßig erleuchtete Linsenfläche L_7 nach LB ab.

Zur Einstellung der Trennungsapparatur auf die D_1- oder D_2-Linie (Fig. 5c) werden die Spiegel S_1, S_2 und S_4 in den Strahlengang gebracht.

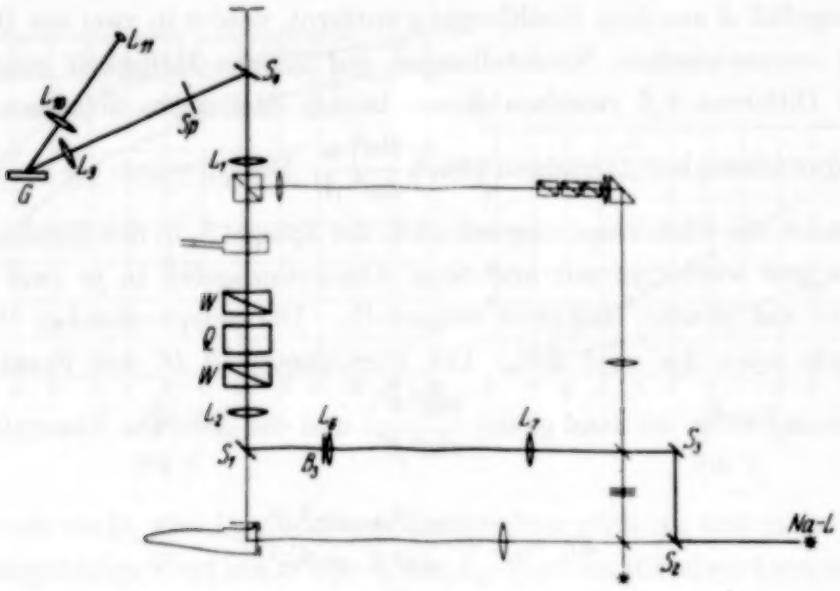

Fig. 5c.

Das Licht der Na-Lampe Na-L geht über die Spiegel S_2 und S_3 zur Linse L_7 und dann wie vorher das Licht der Glühlampe $Gl.$-L (s. Fig. 5b) über den Spiegel S_1 durch die Trennungsapparatur WQW zur Linse L_1. Diese bildet die Lampe Na-L über den Spiegel S_4 auf den Spalt Sp eines Spektroskops ab (L_9 Kollimatorlinse, G Gitter, L_{10} und L_{11} Fernrohr). Damit nun auch wirklich *das* Licht spektroskopisch untersucht wird, das bei der Photometrie in die Pupille kommt, müßte das Spiegelbild des Spaltes Sp im Spiegel S_4 optisch identisch mit der Öffnung von P (s. Fig. 5a) sein. Aber auch trotz der großen Dispersion des Gitters G ist es nicht möglich, den Spalt so breit wie die Pupille zu machen, ohne daß sich die D-Linien überlappen. Daher wurde der Spalt auf einen Schlitten gestellt, und man konnte nun durch seitliches Verschieben von Sp die ganze Pupillenöffnung spektroskopisch „absuchen".

§ 12. Eine *Messung* ging danach auf folgende Weise vor sich. Nach Einschaltung der Spiegel S_1, S_2 und S_4 wurde der Quarzblock Q so gedreht, daß im Spektroskop nur D_1 bzw. nur D_2 zu sehen war. Darauf wurden die drei Spiegel wieder entfernt. Man blickte dann durch die Pupillenblende hindurch auf den Lummerwürfel, dessen Felder teils durch das Resonanzlicht und teils durch das Licht der Na-Lampe erleuchtet waren. Durch Drehen des Nicols N_1 wurden die Felder auf gleiche Helligkeit gebracht und dann wurde der Nicol über die Dunkelstellung weitergedreht, bis wieder gleiche Helligkeit eintrat. Die Winkeldifferenz 2α zwischen den beiden Stellungen[1]) wurde auf einem Teilkreis abgelesen. Nun wurde das Absorptionsgefäß A aus dem Strahlengang entfernt, wieder in zwei zur Dunkelstellung symmetrischen Nicolstellungen auf gleiche Helligkeit eingestellt und die Differenz 2β zwischen diesen beiden Stellungen abgelesen. Die Gesamtdurchlässigkeit $\overline{D}$ ist dann gleich $\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\beta}$. Darauf wurde die Na-Lampe abgeblendet, die Glühlampe eingeschaltet, der Spiegel S_1 in den Strahlengang gebracht und wiederum mit und ohne Absorptionsgefäß in je zwei Nicolstellungen auf gleiche Helligkeit eingestellt. Die entsprechenden Winkeldifferenzen seien $2\alpha'$ und $2\beta'$. Die Durchlässigkeit D' der Fenster des Absorptionsgefäßes ist dann gleich $\frac{\sin^2\alpha'}{\sin^2\beta'}$, und die gesuchte Absorption ist

$$A_L = 1 - \frac{\sin^2\alpha \cdot \sin^2\beta'}{\sin^2\beta \cdot \sin^2\alpha'}.$$

Wichtig ist natürlich dabei, daß das $\sin^2$-Gesetz für die von den Nicols durchgelassene Intensität auch wirklich erfüllt ist (d. h. die Nicols müssen vollständig polarisieren, es darf kein falsches Licht da sein usw.). Deshalb wurde durch Messung der Durchlässigkeiten verschiedener Graufilter, die mit einem König-Martensschen Spektralphotometer auf 1% genau geeicht waren, besonders festgestellt, daß das $\sin^2$-Gesetz innerhalb der Meßfehler (s. § 14) erfüllt war.

III. Ergebnisse und ihre Diskussion.

§ 13. Meßergebnisse. Die Messung der Linienabsorption A_L wurde in dem Temperaturintervall von 133 bis 183° C, d. h. in einem Dampfdruck-

[1]) Jede solche Nicolstellung wurde als Mittelwert aus mehreren Einstellungen gewonnen.

intervall von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ mm Hg ausgeführt. Die Dampfdrucke wurden aus der von Ladenburg und Thiele[1]) angegebenen Formel

$$\log p = -\frac{26\,077}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} - 1{,}178 \cdot \log T + 11{,}329$$

berechnet. Da die tiefste Temperatur, bei der die Formel experimentell geprüft ist, 182° beträgt, war hier eine Extrapolation notwendig; davon wird im folgenden noch die Rede sein. In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt. In der ersten Kolonne steht die Temperatur t in Celsiusgraden, in der zweiten die verwendete Schichtdicke l, in der dritten und

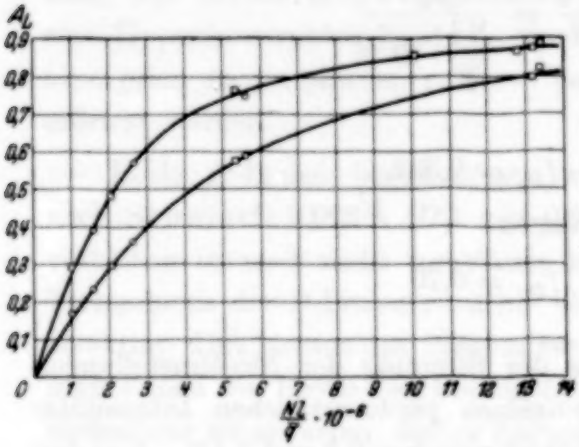

Fig. 6.

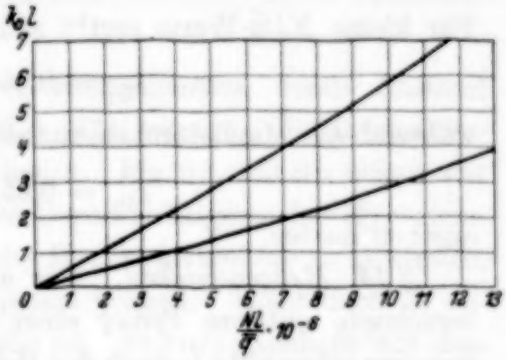

Fig. 7.

vierten die an D_1 und D_2 gemessene Linienabsorption A_L und in der fünften der dazugehörige Wert von $Nl/\bar{q}$. Jeder A_L-Wert ist Mittelwert aus mehreren Meßreihen.

Tabelle 2.

t	l	A_L		$Nl/\bar{q} \cdot 10^{-6}$
		D_1	D_2	
161,2	0,359	0,233	0,393	1,57
169,5	0,359	0,361	0,569	2,61
182,2	0,359	0,587	0,745	5,60
133,1	1,492	0,167	0,291	0,97
143,4	1,492	0,299	0,482	2,02
157,9	1,492	0,576	0,764	5,32
168,1	1,492	—	0,855	10,05
172,0	1,492	—	0,859	12,73
172,6	1,492	0,797	0,876	13,14
172,8	1,492	0,817	0,889	13,31

In Fig. 6 sind die gemessenen A_L-Werte als Funktion von $Nl/\bar{q}$ aufgetragen. Die durch Kreise bezeichneten Meßpunkte sind mit der Schicht-

[1]) R. Ladenburg u. E. Thiele, l. c.

dicke 0,359 cm, die durch Quadrate bezeichneten mit der Schichtdicke 1,492 cm bestimmt. Zu den A_L-Kurven wurden aus Tabelle 1 die zugehörigen Werte von $k_0 l$ entnommen und gleichfalls als Funktion von $Nl/\bar{q}$ aufgetragen (Fig. 7). Wie man sieht, geht $k_0 l$ zunächst proportional zu $Nl/\bar{q}$, weicht aber dann bei höheren Werten von der Proportionalität ab und zwar nach oben. Aus diesen beiden Kurven kann man die f-Werte der D-Linien direkt ablesen. Denn da die Größe $\frac{mc}{2e^2\lambda_0}$ für die D-Linien gleich $1 \cdot 10^6$ ist, so ist nach Gleichung (3)

$$f = 10^6 \cdot \frac{k_0 \bar{q}}{N} = \frac{k_0 l}{\frac{Nl}{\bar{q}} \cdot 10^{-6}}.$$

Für kleine $Nl/\bar{q}$-Werte ergibt sich

$$f_{D_1} = 0{,}267, \; f_{D_2} = 0{,}532,$$

während die Magnetorotationsmessungen

$$f_{D_1} = 0{,}35, \quad f_{D_2} = 0{,}70$$

ergeben hatten.

§ 14. Meßgenauigkeit. Der aus der Streuung der Nicoleinstellungen berechnete mittlere Fehler einer einzelnen photometrischen Intensitätsmessung schwankte je nach der Helligkeit zwischen 0,5 und 2,5%. Von den vier zu einer Durchlässigkeitsbestimmung notwendigen Intensitätsmessungen (s. § 11) war nur bei einer die Helligkeit relativ gering, nämlich bei der Intensitätsmessung der vom Absorptionsgefäß durchgelassenen Resonanzstrahlung und auch da nur bei den höheren Temperaturen. Der aus den Fehlern der Einzelmessungen berechnete mittlere Fehler der Durchlässigkeiten schwankte zwischen 1,5 und 3,0%. Für den mittleren Fehler der Linienabsorption A_L, die mit der Durchlässigkeit D durch die Gleichung $A_L = 1 - D$ zusammenhängt, ergab sich daraus 10% für den niedrigsten Absorptionswert, 1,5 bis 4% für die mittleren und weniger als 1,5% für die hohen Absorptionswerte.

Bei der Zuordnung der A_L-Werte zu bestimmten $Nl/\bar{q}$-Werten muß man außer dem rein photometrischen Meßfehler der Absorption auch den Meßfehler der Temperatur und einen etwaigen systematischen Fehler der Dampfdruckformel berücksichtigen. Wie aus § 8, 9 und 10 hervorgeht, war der Meßfehler der Temperatur sicher kleiner als $0{,}2^0$. Am Dampfdruck und somit an der Größe $Nl/\bar{q}$ macht das in dem ganzen untersuchten Temperaturintervall einen Fehler von etwa 1%. Was die Genauigkeit der Dampfdruckformel anlangt, so kann nur folgendes gesagt werden.

Als Genauigkeit der Dampfdruckmessungen, die sich durch die hier benutzte Formel gut darstellen lassen, geben die Verfasser etwa 2% an[1]). Allerdings beträgt die niedrigste Temperatur, bei der Na-Dampfdruckmessungen ausgeführt sind, bisher 182°[2]), das ist gerade die obere Grenze des in der vorliegenden Arbeit benutzten Temperaturintervalls. Hier bleibt daher eine gewisse Unsicherheit. Der Fehler der Schichtdicke l kann vernachlässigt werden (vgl. § 7 und 20).

§ 15. Beim Vergleich der in der vorliegenden Arbeit gefundenen f-Werte mit den nach der Methode der Magnetorotation gefundenen muß man, wie bereits in § 3 angedeutet, berücksichtigen, daß die D-Linien eine Hyperfeinstruktur besitzen, die die Magnetorotation und die Linienabsorption in verschiedener Weise beeinflußt. Dieses soll im folgenden erörtert werden.

Beide D-Linien bestehen aus zwei Komponenten, deren Abstand nach Schüler[3]) 0,023 Å (D_1) und 0,021 Å (D_2) beträgt. Ihr Intensitätsverhältnis ist noch nicht zuverlässig bekannt. Fig. 8a und 8b zeigen das Termschema der D-Linien zunächst ohne Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur. Um hieraus das Schema für die Hyperfeinstruktur zu gewinnen, müßte man die Größe des Kerndrehimpulses kennen. Theoretisch ist zunächst nur zu erwarten, daß er halbzahlig ist. Schüler schließt aus dem Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten auf den Kernspin $^5/_2$, Loomis und Mulliken[4]) geben aus Messungen der alternierenden Intensitäten des Na-Molekülspektrums $^3/_2$ als wahrscheinlich an. Man muß bedenken, daß in der Lichtquelle etwa vorhandene unkontrollierbare Selbstabsorption die Intensitätsverhältnisse stets im Sinne einer Abschwächung der Intensitätsunterschiede, d. h. im Sinne eines zu großen Kernspins fälscht. Im folgenden ist versuchsweise mit den Kernspinwerten $^1/_2$ und $^3/_2$ gerechnet.

§ 16. Wir wollen die f-Werte der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten berechnen. Betrachten wir zunächst die durch den Kernspin $^1/_2$ hervorgerufene Termaufspaltung (Fig. 8c und 8d). Der untere Term $^2S_{1/2}$ spaltet in zwei Terme mit den resultierenden Drehimpulsen (in der Figur links neben den Niveaulinien angegeben) 1 und 0 und den statistischen

[1]) Vgl. Angaben bei R. Ladenburg u. E. Thiele, l. c.

[2]) W. R. Rodebush u. Th. de Vries, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2488, 1925.

[3]) H. Schüler, Naturwissensch. **16**, 512, 1928.

[4]) Siehe A. Ellett, Phys. Rev. **35**, 588, 1930, Fußnote 19.

Gewichten (in der Figur rechts neben den Niveaulinien angegeben) 3 und 1 auf. Der obere Term $^2P_{1/2}$ (D_1, Fig. 8c) spaltet gleichfalls in zwei Terme mit den Drehimpulsen 1 und 0 und den statistischen Gewichten 3 und 1, der Term $^2P_{3/2}$ (D_2, Fig. 8d) in zwei Terme mit den Drehimpulsen 2 und 1 und den Gewichten 5 und 3 auf. Die nach den Auswahlregeln möglichen Übergänge sind eingetragen. Die Summenregeln liefern für D_1 das Intensitätsverhältnis

$$I_{11} : I_{01} : I_{10} = 2 : 1 : 1$$

und für D_2

$$I_{21} : I_{11} : I_{10} = 5 : 1 : 2.$$

Nun ist die Intensität einer Emissionslinie proportional dem Produkt aus der Übergangswahrscheinlichkeit und dem statistischen Gewicht des oberen Zustandes. Aus den Intensitätsverhältnissen folgt also für die Übergangswahrscheinlichkeiten

$$D_1: \quad A_{11} : A_{01} : A_{10} = 2 : 3 : 1,$$
$$D_2: \quad A_{21} : A_{11} : A_{10} = 3 : 1 : 2.$$

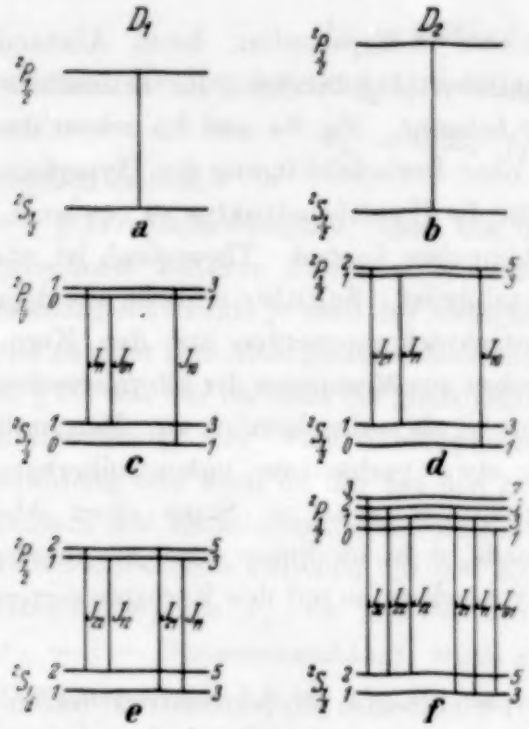

Fig. 8.

Für die f-Werte gilt die Gleichung (2)

$$f_{kj} = \frac{g_k}{g_j} \cdot \frac{\tau}{3} \cdot A_{kj}.$$

Da τ für die verschiedenen Hyperfeinstrukturkomponenten praktisch denselben Wert besitzt, so folgt schließlich für das Verhältnis der f-Werte

$$\left.\begin{aligned} D_1: \quad & f_{11} : f_{01} : f_{10} = 2 : 1 : 3, \\ D_2: \quad & f_{21} : f_{11} : f_{10} = 5 : 1 : 6. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Um die *absoluten* f-Werte zu erhalten, benutzen wir die Ergebnisse der Magnetorotationsmessungen. Die Methode der Magnetorotation liefert eine Größe

$$\bar{f} \cdot N = \sum_{kj} f_{kj} \cdot N_j.$$

Die Summe ist zu erstrecken über alle vorkommenden Übergänge von einem oberen Niveau k nach einem unteren Niveau j, N_j ist die Zahl der

in dem betreffenden unteren Zustand befindlichen Atome, und es ist $N = \sum_j N_j$. In unseren Falle ergibt sich also unter Berücksichtigung von Gleichung (7) für D_1

$$\bar{f}_{D_1} \cdot N = f_{11} \cdot N_1 + f_{01} \cdot N_1 + f_{10} \cdot N_0 = (f_{11} + f_{01}) \cdot N_1 + f_{10} \cdot N_0$$
$$= f_{10} \cdot (N_1 + N_0) = f_{10} \cdot N, \quad \bar{f}_{D_1} = f_{11} + f_{01} = f_{10}$$

und mit Benutzung der numerischen Werte (vgl. § 3) $\bar{f}_{D_1} = 0{,}35$, $\bar{f}_{D_2} = 0{,}70$

$$f_{11} = 0{,}233, \; f_{01} = 0{,}117, \; f_{10} = 0{,}350$$

und ebenso für D_2

$$f_{21} = 0{,}583, \; f_{11} = 0{,}117, \; f_{10} = 0{,}700.$$

Für den Kernspin $^3/_2$ ist das Termschema in Fig. 8e und 8f dargestellt. Die Auswahlregeln liefern für D_1 vier, für D_2 sechs Komponenten. Die Berechnung der f-Werte erfolgt ebenso wie beim Kernspin $^1/_2$. Der einzige Unterschied besteht nur darin, daß zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse die Summenregeln wegen der größeren Komponentenzahl nicht mehr ausreichen. Man muß hier die von Kronig, Sommerfeld und Hönl und Russell[1]) für die Grobstruktur angegebenen allgemeinen Intensitätsregeln auf die Hyperfeinstruktur übertragen. Man erhält dann weiter genau wie oben

$$\left.\begin{aligned} D_1&: \quad f_{22} : f_{12} : f_{21} : f_{11} = 3 : 3 : 5 : 1 \\ D_2&: \; f_{32} : f_{22} : f_{12} : f_{21} : f_{11} : f_{01} = 42 : 15 : 3 : 25 : 25 : 10, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

also

$$f_{22} + f_{12} = f_{21} + f_{11}, \quad f_{32} + f_{22} + f_{12} = f_{21} + f_{11} + f_{01}$$

und daraus unter Verwendung der gemessenen $\bar{f}$-Werte:

D_1:		D_2:	
f_{22}	$= 0{,}175$,	f_{32}	$= 0{,}490$,
f_{12}	$= 0{,}175$,	f_{22}	$= 0{,}175$,
f_{21}	$= 0{,}292$,	f_{12}	$= 0{,}035$,
f_{11}	$= 0{,}058$,	f_{21}	$= 0{,}292$,
		f_{11}	$= 0{,}292$,
		f_{01}	$= 0{,}117$.

§ 17. Wie die Schülerschen Aufnahmen zeigen, spaltet jede der beiden D-Linien in zwei Komponenten mit dem gleichen Abstand auf. Man darf daraus schließen, daß dies durch die Aufspaltung des unteren, beiden D-Linien gemeinsamen $^2S_{1/2}$-Terms bewirkt wird, während die

[1]) Siehe W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIII.

Aufspaltung der oberen Terme spektral unaufgelöst ist. Man kann daher bei jeder D-Linie die zum gleichen unteren Term gehenden Hyperfeinstrukturkomponenten als eine Einfachlinie betrachten. Hat jede der betreffenden Komponenten, wie man hier annehmen kann, Dopplerverteilung, so ist dies auch bei der Einfachlinie der Fall, und ihr k_0-Wert ist gleich der Summe der k_0-Werte der Komponenten. Ferner ist, da die Komponenten das gleiche untere Niveau haben, auch der f-Wert der Einfachlinie gleich der Summe der f-Werte der Komponenten. Man kann also unter Berücksichtigung von Gleichung (7) bzw. (8) jede der beiden D-Linien auffassen als bestehend aus zwei Komponenten mit gleichem f, und zwar ist dieses gleich dem mit Hilfe der Magnetorotation gefundenen Wert. Die k_0-Werte der Komponenten verhalten sich dann nach Gleichung (3) wie die N-Werte der unteren Zustände, d. h. wie deren statistische Gewichte, also beim Kernspin $^1/_2$ wie 3 : 1, beim Kernspin $^3/_2$ wie 5 : 3. Je größer der Spin ist, um so mehr nähert sich dieses Verhältnis dem Werte 1 : 1.

§ 18. Auf Grund dieser Überlegungen kann man nun untersuchen, welche f-Werte bei der Messung der Linienabsorption zu erwarten sind. Der Ausdruck der Linienabsorption

$$A_L = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-k_\nu l})^2 \, \mathrm{d}\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-k_\nu l}) \, \mathrm{d}\nu}$$

gilt zunächst für eine ganz beliebige k_ν-Funktion. Die durch Tabelle 1 gegebene Zuordnung zwischen A_L und $k_0 l$ gilt aber nur für den Fall, daß die vorliegende Spektrallinie eine Einfachlinie mit Dopplerverteilung ist, d. h. daß k_ν von der Form $k_0 \cdot e^{-a^2(\nu - \nu_0)^2}$ ist. Besteht die Linie, wie in dem vorliegenden Fall, aus *zwei* Komponenten mit Dopplerverteilung, so gibt es zwei Extremfälle: 1. Die Komponenten überlappen sich vollständig; 2. die Komponenten sind vollständig getrennt. Im ersten Fall kann man die Linie als Einfachlinie betrachten, deren k_0 gleich der Summe der k_0-Werte der Komponenten ist. Es gilt also, wenn sich die ungestrichenen Größen auf die Summenlinie und die gestrichenen auf die Komponenten beziehen,

$$k_0 = k_0' + k_0'' = \text{const.}\,(f' N' + f'' N'')$$

und da $f' = f'' = \bar{f}$ (dem Wert aus der Magnetorotation) und $N' + N'' = N$ (der aus der Dampfdruckformel folgenden Gesamtatomzahl) ist,

$$k_0 = \text{const} \cdot \bar{f} N.$$

Es müßte also in diesem Falle, wenn man zu einer gemessenen Linienabsorption A_L das zugehörige k_0 aus der Tabelle berechnet und daraus f bestimmt, der Wert der Magnetorotation $\bar{f}$ herauskommen.

Im zweiten Extremfall ist die gemessene Absorption A_L ein Mittelwert aus den Absorptionen A_L' und A_L'' der beiden Komponenten, der durch das Intensitätsverhältnis der Komponenten festgelegt ist. Ist dieses gleich $I' : I''$, so gilt

$$A_L = \frac{I' A_L' + I'' A_L''}{I' + I''}.$$

Zu dieser Absorption kann man aus der Tabelle ein k_0 entnehmen und daraus ein f berechnen, doch hat dieses nur rein formalen Sinn. Diese Werte würden zu einer Einfachlinie gehören, die unter den gleichen Bedingungen (gleiche Temperatur, Atomzahl, Schichtdicke und Wellenlänge) die betreffende Linienabsorption A_L lieferte. Um die Größe eines so berechneten f-Wertes abzuschätzen, kann man näherungsweise k_0 proportional A_L und das Intensitätsverhältnis $I' : I''$ der beiden Komponenten gleich dem Verhältnis der statistischen Gewichte der unteren Zustände setzen. Für genügend kleine A_L-Werte ist beides hinreichend erfüllt. Es gilt also angenähert

$$k_0 = \frac{I' k_0' + I'' k_0''}{I' + I''}.$$

k_0' und k_0'' und die Atomzahlen N' und N'' der unteren Zustände verhalten sich ebenfalls wie deren statistische Gewichte. Beim Kernspin $^1/_2$ ist dieses Verhältnis gleich 3 : 1. Es ist also

$$I'' = 3\,I',\ k_0'' = 3\,k_0',\ N'' = 3\,N',$$
$$k_0 = 2{,}5\,k_0' = 0{,}83\,k_0''.$$

Nun ist

$$f' = \text{const}\,\frac{k_0'}{N'},\quad f'' = \text{const}\,\frac{k_0''}{N''},$$
$$f' = f'' = \bar{f}.$$

Also folgt schließlich

$$f = \text{const}\,\frac{k_0}{N} = \text{const}\,\frac{k_0}{N' + N''} = \text{const}\,\frac{2{,}5\,k_0'}{4\,N'} = 0{,}62\,f.$$

Für den Kernspin $^3/_2$ liefert die entsprechende Rechnung

$$f = 0{,}53\,\bar{f},$$

für den Kernspin $^5/_2$

$$f = 0{,}51\,\bar{f},$$

für den Kernspin ∞

$$f = 0{,}50\,\bar{f}.$$

Der wirkliche Aufspaltungszustand liegt zwischen beiden eben behandelten Extremfällen. Man weiß aus der Beobachtung und kann es auch aus der Dopplerbreite und der von Schüler gemessenen Größe der Aufspaltung sofort überschlagen, daß in dem in der vorliegenden Arbeit benutzten Temperaturintervall die Hyperfeinstrukturkomponenten sich beträchtlich überlappen; doch bleiben immerhin die beiden Maxima noch deutlich erkennbar. Tatsächlich liegen auch die aus der Linienabsorption berechneten f-Werte 0,267 bzw. 0,532 zwischen $\bar{f}$ und $0{,}5\,\bar{f}$.

§ 19. Um nun *quantitativ* zu untersuchen, wie weit die vorliegenden Messungen mit den Messungen der Magnetorotation im Einklang sind, kann man auf Grund der aus der Magnetorotation bekannten f-Werte und unter Annahme eines bestimmten Kernspins und eines bestimmten Abstandes der Hyperfeinstrukturkomponenten die Linienabsorption ausrechnen, die bei einer bestimmten Temperatur und gegebener Schichtdicke zu erwarten ist. Der Gang dieser Rechnung möge an Hand eines Beispiels erläutert werden.

Die Linienabsorption an der D_2-Linie soll berechnet werden unter folgenden Voraussetzungen: der Kernspin wird gleich $^1/_2$ gesetzt; die Linie besteht aus zwei Komponenten, deren Abstand 0,021 Å beträgt; der f-Wert, der sich aus der Magnetorotation ergibt, ist $\bar{f} = 0{,}70$. Experimentell gegeben sei die Schichtdicke $l = 1{,}492$ cm und die Temperatur 142,8° C. Ferner ist angenommen, daß die Zahlen der in den beiden unteren Zuständen befindlichen Atome sich verhalten wie die statistischen Gewichte dieser Zustände. Aus der Temperatur folgt für die D-Linien die Dopplerbreite

$$\delta = 0{,}0180\,\text{Å}$$

und die mittlere Atomgeschwindigkeit

$$\bar{q} = 6{,}19 \cdot 10^4,$$

ferner nach der Dampfdruckformel die Atomzahl

$$N = 8{,}00 \cdot 10^{10},$$

also für die beiden Komponenten

$$N' = 2{,}00 \cdot 10^{10}$$

und

$$N'' = 6{,}00 \cdot 10^{10},$$

entsprechend dem Verhältnis der statistischen Gewichte 1 : 3. Der Wert der experimentell für die Linienabsorption maßgebenden Größe $Nl/\bar{q}$ ist hier

$$\frac{Nl}{\bar{q}} = 1{,}93 \cdot 10^6.$$

Für die f-Werte der beiden Komponenten gilt $f' = f'' = \bar{f} = 0{,}70$. Aus der Gleichung

$$k_0 = \frac{2e^2 \cdot \lambda_0}{mc} \cdot \frac{fN}{\bar{q}}$$

[vgl. Gleichung (3)] folgt unter der Berücksichtigung, daß $\frac{2e^2 \cdot \lambda_0}{mc} = 1 \cdot 10^{-6}$ ist, für die Absorptionskoeffizienten der Linienmitten

$$k_0' = 0{,}226,\ k_0'' = 0{,}677$$

und multipliziert mit der Schichtdicke $l = 1{,}492$

$$k_0' l = 0{,}337,\ k_0'' l = 1{,}01.$$

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten in der ganzen D_2-Linie ist gegeben durch

$$k_\nu = k_0' e^{-\alpha'^2(\nu-\nu_0')^2} + k_0'' e^{-\alpha''^2(\nu-\nu_0'')^2}.$$

Darin ist $\alpha'^2 = \frac{4e^2}{\pi \nu_0'^2 \bar{q}^2}$, $\alpha''^2 = \frac{4e^2}{\pi \nu_0''^2 \bar{q}^2}$, und ν_0' und ν_0'' sind die Frequenzen in den Mitten der Komponenten. Man kann hier $\alpha' = \alpha'' = \alpha$ setzen. k_ν zeichnet man am bequemsten auf folgende Weise: man setzt $\alpha(\nu - \nu_0) = \omega$ und zeichnet $k_\omega' = k_0' e^{-\omega^2}$ als Funktion von ω. Die Halbwertsbreite der k_ω'-Kurve liest man in Millimeter aus der Zeichnung ab und setzt sie gleich der Dopplerbreite, hier also gleich 0,0180 Å. Dadurch ist der Abszissenmaßstab in Ångströmeinheiten geeicht. Nun zeichnet man im gegebenen Abstand, in diesem Falle im Abstand 0,021 Å, die zweite Kurve $k_\omega'' = k_0'' e^{-\omega^2}$. Die beiden Kurven werden addiert, und die Summenkurve ist dann die gesuchte k_ν-Kurve. Mit Hilfe dieser Kurve zeichnet man die beiden Ausdrücke $1 - e^{-k_\nu l}$ und $(1 - e^{-k_\nu l})^2$ und integriert diese graphisch. Der Quotient dieser beiden Integrale ist dann die gesuchte Linienabsorption A_L und liefert bei diesem Beispiel den Wert 0,434.

Auf diese Weise wurden verschiedene Linienabsorptionen für die Kernspine $^1/_2$ und $^3/_2$ bei verschiedenen $Nl/\bar{q}$-Werten und bei verschiedenen Abständen der beiden Komponenten berechnet. Fig. 9, 10 und 11 zeigen einige von den $k_\nu l$-, $(1 - e^{-k_\nu l})$- und $(1 - e^{-k_\nu l})^2$-Kurven. Fig. 12a und 12b zeigen für verschiedene $Nl/\bar{q}$Werte die zu den Kernspinen $^1/_2$ und $^3/_2$ gehörigen A_L-Werte als Funktion des Abstandes der beiden Kom-

ponenten. Bemerkenswert ist, daß sich bei den höchsten hier vorkommenden Absorptionen (s. die oberste Kurve für D_2) die Kurven für den Spin $^1/_2$ und den Spin $^3/_2$ nicht mehr unterscheiden. Die *gestrichelten* Linien kennzeichnen diejenigen A_L-Werte, die sich für die von Schüler angegebenen Abstände ergeben. Die tatsächlich für die betreffenden $Nl/\bar{q}$-Werte gemessenen A_L-Werte (s. Fig. 6) sind durch die *ausgezogenen* Linien bezeichnet.

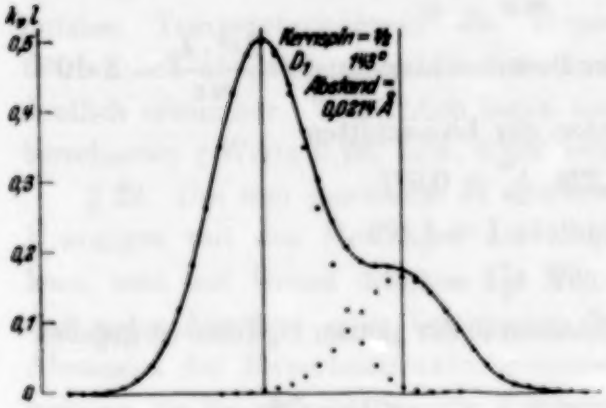

Fig. 9.

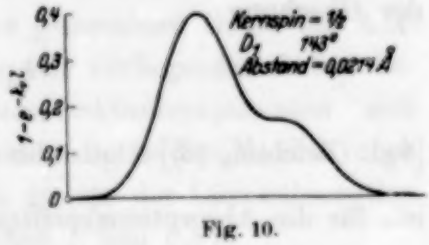

Fig. 10.

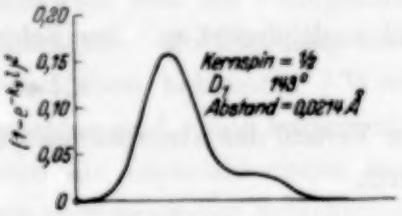

Fig. 11.

Man sieht, daß die gemessenen A_L-Werte systematisch höher liegen als die für den Schülerschen Abstand berechneten. Liest man umgekehrt aus Fig. 12 *die* Hyperfeinstrukturabstände ab, die sich aus den *gemessenen* A_L-Werten ergeben, so findet man für D_1 beim Kernspin $^1/_2$ den Abstand 0,015 bis 0,016 Å, beim Kernspin $^3/_2$ etwa 0,013 Å, für D_2 beim Kernspin $^1/_2$ 0,014 bis 0,019 Å, beim Kernspin $^3/_2$ etwa 0,014 bis 0,015 Å, während der wahre Abstand nach Schüler 0,023 bzw. 0,021 Å beträgt.

§ 20. Wenn man annimmt, daß zu den betreffenden $Nl/\bar{q}$-Werten tatsächlich die durch die Schülerschen Abstände festgelegten A_L-Werte gehören, so würde das also bedeuten, daß in Fig. 6 den gemessenen A_L-Werten falsche und zwar um etwa 20% zu kleine $Nl/\bar{q}$-Werte zugeordnet sind. Entweder müßten daher die aus der Dampfdruckformel berechneten N-Werte um 20% zu klein oder die Temperaturmessung um etwa 2° falsch sein. Die Temperaturmeßanordnung ist schon beschrieben; ein etwaiger systematischer Fehler dürfte 0,1° nicht überschreiten. Was den Na-Dampfdruck anbelangt, so liegen zwar, wie schon in § 14 ausgeführt, in dem hier untersuchten Bereich keine Messungen vor; der niedrigste gemessene Na-Dampfdruck liegt bei 182°, also gerade an der oberen Grenze des hier benutzten Temperaturintervalls. Trotzdem sind so große Abweichungen von der

Dampfdruckformel nicht zu erwarten, zum mindesten nicht bei der Messung bei 182°.

Bei der Berechnung der Linienabsorptionen wurden die mit Hilfe der Magnetorotation gefundenen f-Werte benutzt. Es war k_0 proportional $\bar{f} N$. Wollte man die hier gefundenen Abweichungen auf einen Fehler dieser

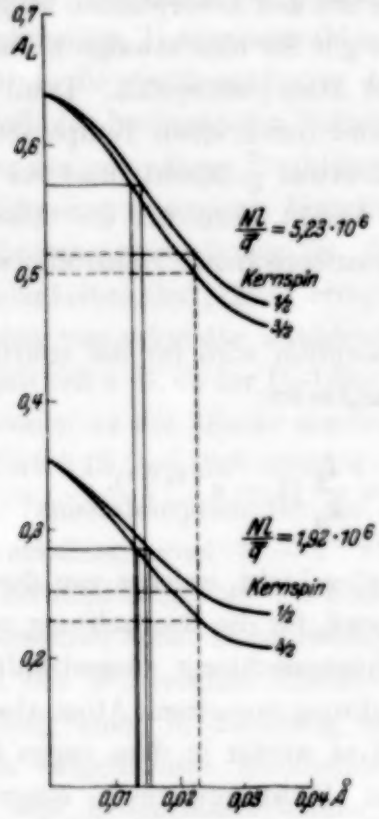

Fig. 12a.

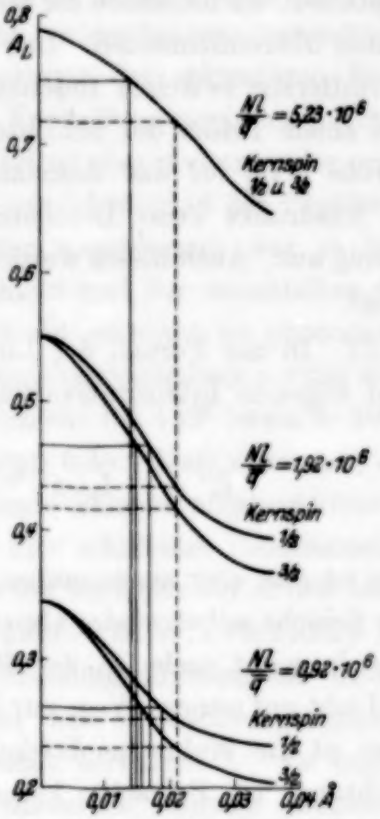

Fig. 12b.

f-Werte zurückführen, so müßten diese Fehler (ebenso wie oben die Fehler von N) etwa 20% betragen, was ausgeschlossen ist.

Die Berechnung der Absorptionen geschah nach dem Ansatz der Linienabsorption. Darin ist vorausgesetzt, daß die leuchtende und die absorbierende Dampfschicht gleiche Dicke haben. Die Schichtdicke des Absorptionsgefäßes durfte als exakt definiert und bekannt gelten. Die Schichtdicke des Resonanzgefäßes war nur durch eine Blende (B_1, s. § 11) vor dem Einstrahlungsfenster festgelegt, und zwar bei der Schichtdicke 0,359 cm auf etwa 10%, bei der Schichtdicke 1,492 cm auf etwa 4% genau. Ein Fehler an der Dicke der leuchtenden Schicht bewirkt aber nur einen sehr geringen Fehler der Linienabsorption. Berechnet man z. B. einen der Linienabsorption analogen Ausdruck für den Fall, daß die Schichtdicke des Resonanzgefäßes doppelt so groß ist wie die des Absorptionsgefäßes,

so findet man beispielsweise für $k_0 l = 0{,}6$, wie es bei der absorbierenden Schichtdicke 0,359 cm für D_1 bei etwa 168° erfüllt ist, die Absorption 0,317, während für den gleichen $k_0 l$-Wert die Linienabsorption 0,327 beträgt. Kontrollmessungen, bei denen die Dicke der leuchtenden Schicht gegenüber der der absorbierenden grob verändert wurde, ergaben auch tatsächlich Absorptionen, die innerhalb der Meßfehler mit den Absorptionen bei gleichen Schichten übereinstimmten. Das gleiche gilt für eine etwaige kleine Temperaturdifferenz zwischen Resonanz- und Absorptionsgefäß. Denn ebenso wie bei einem Fehler der Schichtdicke wird durch einen Temperaturfehler die Größe $Nl\sqrt{q}$ für das Resonanzgefäß etwas gefälscht, und ein Fehler dieses Ausdrucks beim Resonanzgefäß macht eben für die Absorption nur wenig aus. Auch dieses wurde durch entsprechende Kontrollmessungen bestätigt.

§ 21. In der Formel der Linienabsorption wird für die emittierende Schicht folgende Intensitätsverteilung angesetzt:

$$I_\nu^{(e)} = \int_0^l I_\nu \cdot e^{-k_\nu x}\, \mathrm{d}x = \frac{I_0}{k_0}\,(1 - e^{-k_\nu l})\ ^1).$$

Hierbei ist nun aber angenommen, daß alles Licht, welches von der leuchtenden Schicht selbst wieder absorbiert wird, für die Beobachtung verloren geht, d. h. nicht mehr in der Beobachtungsrichtung ausgestrahlt wird. Wenn Licht auf seinem Wege zur Beobachtung von einem Atom absorbiert wird, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß es wieder in dem engen für die Beobachtung in Betracht kommenden Richtungsbereich ausgestrahlt wird, praktisch Null; es wird also in einer Richtung ausgestrahlt werden, die eine endliche zur Beobachtung senkrechte Komponente besitzt. Ist nun die räumliche Ausdehnung des Resonanzgefäßes senkrecht zur Beobachtungsrichtung genügend klein, so wird dieses Licht das Gefäß verlassen, ohne noch einmal absorbiert zu werden. In diesem Falle ist es tatsächlich für die Beobachtung verloren und daher die Voraussetzung der Linienabsorption erfüllt. Es ist ohne weiteres klar, daß die Ausdehnung des Resonanzgefäßes senkrecht zur Beobachtungsrichtung um so kleiner sein muß, je größer die Zahl der absorbierenden Atome pro Volumeneinheit, also je höher der Dampfdruck ist. Streng ist daher der Ansatz der Linienabsorption bei endlichem Dampfdruck nur erfüllt in einem Resonanzgefäß, dessen Ausdehnung senkrecht zur Beobachtungsrichtung unendlich klein ist. Im Experiment ist natürlich das Resonanzgefäß nach allen Rich-

[1]) R. Ladenburg u. F. Reiche, l. c.

tungen hin endlich. Es kann also Licht auf seinem Wege aus dem Resonanzgefäß heraus innerhalb der beobachteten Schicht sehr oft absorbiert und ausgestrahlt werden und schließlich in der Beobachtungsrichtung herauskommen. Wenn der Dampfdruck groß genug ist, dann ist dieses auch tatsächlich der Fall, und man nennt diese Erscheinung bekanntlich sekundäre Resonanz. Innerhalb der primär angeregten Schicht kann man primäre und sekundäre Resonanzstrahlung nicht unterscheiden, immerhin kann man über die Größenordnung der Intensität der sekundären Resonanz innerhalb der beobachteten Schicht eine Vorstellung gewinnen durch Beobachtung der sekundären Strahlung unmittelbar über und unter der primären. Mit Hilfe einer geeigneten Verschiebungsvorrichtung an der Pupillenblende der Photometeranordnung (in der Figur weggelassen) war es möglich, die Helligkeiten der primär erregten Schicht und der unmittelbar darüber liegenden nur sekundär strahlenden Schicht getrennt zu photometrieren. So ergab sich z. B. an der D_2-Linie als Intensitätsverhältnis der nur sekundär strahlenden zu der primär angeregten Schicht bei 142^0 (etwa $3 \cdot 10^{-6}$ mm) der Wert 0,13, bei 180^0 (etwa $4 \cdot 10^{-5}$ mm) 0,46. Man sieht also, daß die in der Linienabsorption für die leuchtende Schicht angenommene Intensitätsverteilung const $\cdot (1 - e^{-k_\nu l})$, die eine sekundäre Resonanzstrahlung nicht berücksichtigt, bei den höheren in der vorliegenden Arbeit benutzten Temperaturen nicht mehr richtig sein kann. M. W. Zemansky hat auf Grund der Milneschen Theorie der Strahlungsdiffusion die Intensitätsverteilung einer in Richtung senkrecht zur Beobachtungsrichtung unendlich ausgedehnten leuchtenden Schicht berechnet[1]). Es ergibt sich dafür die Intensitätsverteilung der unendlich dünnen Schicht, also const $\cdot k_\nu$. $1 - e^{-k_\nu l}$ und k_ν sind daher die beiden Grenzfälle, zwischen denen im allgemeinen die wirkliche Intensitätsverteilung der Resonanzstrahlung liegen wird. Dieses bedeutet, daß die Resonanzlinie schmaler ist als es im Ansatz der Linienabsorption angenommen ist. Man muß also eine größere Absorption erwarten als die reine Linienabsorption. Berechnet man ebenso wie oben die Linienabsorptionen, nun für den anderen Extremfall des unendlich ausgedehnten Resonanzgefäßes die zu erwartenden Absorptionen, nach der Formel

$$A = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} k_\nu (1 - e^{-k_\nu l})\, \mathrm{d}\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} k_\nu \, \mathrm{d}\nu}, \qquad (9)$$

[1]) Ich verdanke die Kenntnis dieser Rechnung einer mündlichen Mitteilung von Herrn Dr. Zemansky.

so ergeben sich Werte, die zwar größer sind als die entsprechenden Linienabsorptionen, die aber immer noch unter den gemessenen Absorptionen bleiben. In der Tabelle 3 sind für die Temperatur 142,8° ($Nl/\bar{q} = 1{,}92 \cdot 10^6$) und für die Kernspine $^1/_2$ und $^3/_2$ die nach den beiden Absorptionsgesetzen berechneten und die gemessenen Absorptionen eingetragen und zwar für die D_2-Linie. Als Hyperfeinstrukturabstand ist bei der Berechnung der Schülersche Wert 0,021 Å benutzt.

Tabelle 3.

Kernspin	Berechnete Absorption für eine Emissionsverteilung		Gemessene Absorption
	$1 - e^{-k_\nu l}$	k_ν	
$^1/_2$	0,434	0,451	0,466
$^3/_2$	0,416	0,426	0,466

Man sieht, daß selbst unter der extremen Annahme des unendlich ausgedehnten Resonanzgefäßes die berechneten Absorptionswerte unterhalb der gemessenen bleiben, für Kernspin $^1/_2$ allerdings innerhalb der Meßfehler. Möglicherweise beruht die noch bestehende Differenz zwischen Theorie und Messung auf unzulässiger Extrapolation der Dampfdruckformel.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 1929 bis zum Juli 1931 im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Ladenburg, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und sein großes Interesse, das er dem Fortgang der Versuche stets entgegenbrachte. Ferner bin ich den Herren Dr. G. Wolfsohn und Dr. M. W. Zemansky für manchen wertvollen Rat zu großem Dank verpflichtet.

Nachtrag. Aus äußeren Gründen konnte die Arbeit nicht gleich nach Abschluß veröffentlicht werden. Inzwischen ist eine Mitteilung von I. I. Rabi und V. W. Cohen[1]) erschienen. Diese Verfasser führen eine direkte Bestimmung des Na-Kernspins nach der Stern-Gerlach-Methode aus und finden den Wert $^3/_2$. Danach liegt die Abweichung der berechneten Absorptionen von den Messungen außerhalb der Meßfehler.

Moskau, Mochowaja 11, Physikalisches Institut der Universität.

[1]) Phys. Rev. **43**, 582, 1933.

Kombinationsbeziehungen im Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs.

Von **J. W. Ellis** und **H. O. Kneser**[1]) in Los Angeles.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1933.)

Das Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs im Bereich $\lambda = 340$ bis 2750 mμ wurde untersucht, eine neue Bande bei 1261 mμ (Wellenzahl $\nu_1 = 793{,}0\,\mathrm{mm}^{-1}$) gefunden und als 0—0-Banden des $^3\Sigma - {}^1\Delta$-Systems identifiziert. Die 0—0-Bande des $^3\Sigma - {}^1\Sigma$-Systems („atmosphärische Banden") liegt bei $\nu_2 = 1307{,}2\,\mathrm{mm}^{-1}$. Das gesamte Absorptionsspektrum im sichtbaren und ultraroten Gebiet — mit Ausnahme einer schwachen Gruppe — läßt sich darstellen durch: $m \cdot \nu_1 + n \cdot \nu_2 + v \cdot \omega$ (m und $n = 0, 1, 2$; $m + n \leq 2$; $v = 0, 1, 2, 3 \ldots$), wobei ω das Schwingungsquant des O_2-Moleküls bedeutet. Die Kombinationsbanden ($m + n > 1$) werden der Absorption durch $(O_2)_2$-Moleküle zugeschrieben, deren Konzentration aus der Intensität, deren Trennungsarbeit aus der Abschattierung der Banden geschätzt und in Übereinstimmung mit G. N. Lewis' Schätzung gefunden wird.

Sauerstoff im festen, flüssigen und hochkomprimierten gasförmigen Zustand zeigt ein Absorptionsspektrum, das zwar in einigen Einzelheiten mit dem des Gases unter geringem Druck übereinstimmt, darüber hinaus aber eine Anzahl ihm allein eigentümlicher Banden aufweist. Die letzten und eingehendsten Untersuchungen dieser Banden stammen von McLennan, Smith und Wilhelm[2]), die die Absorption aller drei Zustände im Bereich 328 bis 1032 mμ photographisch studiert haben, und von Finkelnburg und Steiner[3]), die sich fast ausschließlich mit dem ultravioletten Absorptionsspektrum des hochkomprimierten Sauerstoffs befaßt haben. Dieses erweist sich als ein in sich geschlossenes System von Triplettbanden von ganz anderer Struktur als die langwelligen Banden. Die Verfasser schreiben es dem Übergang $^3\Sigma_g^- \to {}^3\Delta_u$ zu, der unter Durchbrechung der Auswahlregeln beim Zusammenstoß zweier normaler Moleküle erfolge.

Die vorliegende Arbeit handelt von den Absorptionsbanden im Gebiet 340 bis 2750 mμ[4]). Die Wellenlängen wurden neu gemessen und (mit Ausnahme der langwelligsten Banden) in guter Übereinstimmung mit McLennans Daten gefunden. Im Ultraroten wurde eine neue Bande

---

[1]) Fellow of the Rockefeller Foundation.

[2]) J. C. McLennan, H. D. Smith u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada **24** (3), 1, 1930.

[3]) W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932.

[4]) Die Untersuchung wurde von dem einen von uns (Kneser) an der University of California, Berkeley, mit anderen Zielen begonnen. Dort wurden auch das Absorptionsgefäß und die Registrierphotometerkurven angefertigt.

festgestellt und als 0—0-Bande des $^3\Sigma - {}^1\Delta$-Systems identifiziert. Mit Hilfe dieses $^1\Delta$- und des bekannten $^1\Sigma$-Terms gelingt es, das ganze langwellige Spektrum bis ins nahe Ultraviolett ohne Annahme neuer Terme erschöpfend zu interpretieren.

Versuchsanordnung. Als Lichtquelle (Q) diente eine 100 Watt-Spiralfadenlampe. Die Kondensorlinsen L_1 und L_2 aus kristallinem Quarz bilden Q unvergrößert auf den Spalt Sp des Spektrographen ab. Die Absorptionszelle (A) aus Pyrexglas ist als Vakuummantelgefäß ausgebildet. Das Licht

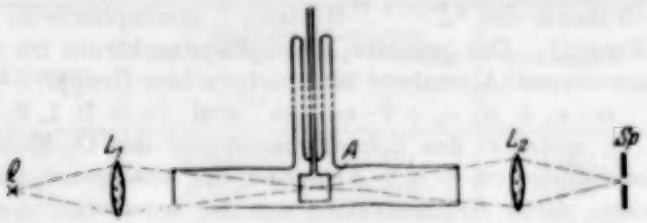

Fig. 1. Versuchsanordnung.

durchsetzt vier nahezu plane Fenster und 1,5 cm der absorbierenden Flüssigkeit. Käuflicher Linde-Sauerstoff wurde unter 2 bis 3 Atm. in die Absorptionszelle eingepreßt und durch Einfüllen von flüssiger Luft in das äußere Gefäß kondensiert.

Für den Wellenlängenbereich 576 bis 2750 mμ, der also 70% des gesamten ultraroten Frequenzbereiches umfaßt, verwandten wir einen selbstregistrierenden Quarzspektrographen, der von einem von uns früher beschrieben worden ist[1]). Bei diesem Instrument tritt das Licht durch einen 3 mm hohen, 0,04 mm weiten Spalt ein, trifft nach Reflexion an einem kleinen Planspiegel auf einen Hohlspiegel, dessen Fläche exzentrisch nach einem Paraboloid geschliffen ist (Durchmesser 9 cm, Brennweite 25 cm) und wird von ihm als paralleles Bündel reflektiert. Es durchsetzt dann zwei 60°-Prismen aus kristallinem Quarz (Höhe 8 cm, Basis 9,2 cm), die entgegengesetzte Rotationsdispersion haben und einander daher korrigieren. Nach Reflexion an einem Planspiegel, der um eine vertikale Achse drehbar ist, durchlaufen die Strahlen wiederum beide Prismen und werden vom Parabolspiegel in der Ebene des zweiten Spaltes zu einem reellen Spektrum vereinigt. Der von diesem ausgeblendete Teil des Spektrums wird mittels eines sphärischen und eines Planspiegels auf ein Thermoelement (nach Pfund) fokussiert, das ein absorbierendes Element von 3 mal 0,07 mm Ausdehnung trägt und in einem Vakuum von $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg arbeitet. Das hochempfindliche Leeds- und Northrupgalvanometer, mit dem das Thermoelement verbunden ist, wirft in 4 m Entfernung einen Lichtfleck auf die

[1]) J. W. Ellis, Rev. of Scient. Inst. **4**, 123, 1933.

registrierende photographische Platte (11 mal 42 cm). Diese wird parallel verschoben mit Hilfe einer sorgfältig gearbeiteten Schraubenspindel, die gleichzeitig die Drehung des Planspiegels hinter den beiden Prismen bewirkt.

Die Dispersion beträgt bei 700 mμ etwa 4 mμ/mm und bei 1200 mμ etwa 7 mμ/mm. Mit 0,04 mm weitem Spalt wird ein Auflösungsvermögen von rund 2 mμ bei 700 mμ erzielt.

Seit das Instrument zum erstenmal beschrieben wurde, war ein störender Interferenzeffekt aufgetreten, der offenbar von der Spaltweite

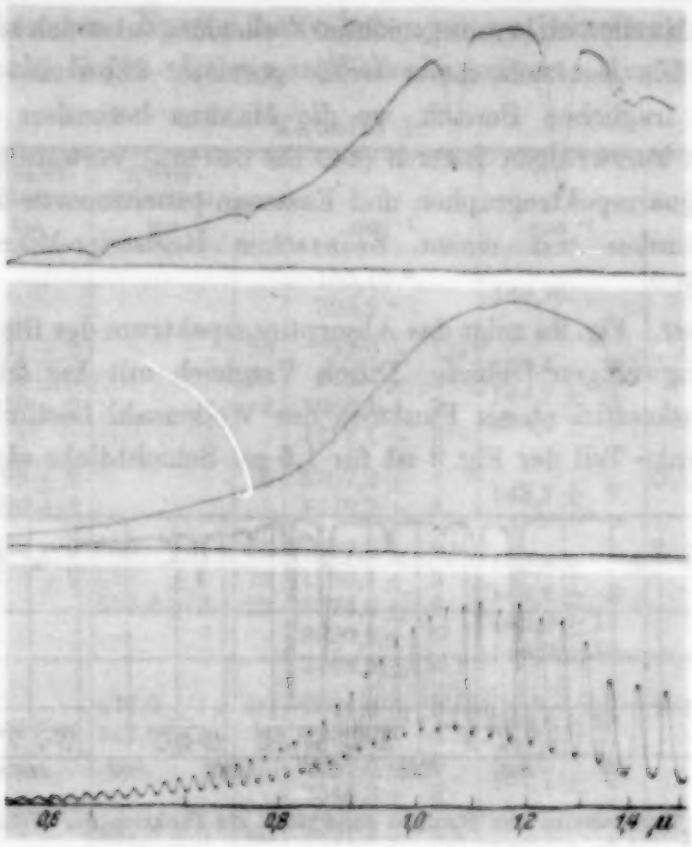

Fig. 2. Registrierkurven des Ultrarot-Spektrographen.
a) Absorption des flüssigen Sauerstoffs, b) Emission der Lichtquelle, c) Interferenzstreifen zur Eichung.

abhängige Maxima und Minima in der Registrierkurve erzeugte. Die Ursache der Störungen wurde schließlich in einer Lloydschen Interferenzerscheinung erkannt, verursacht durch Reflexion an einer der Schneiden des ersten Spaltes. Nachdem diese neugeschliffen und geschwärzt war, wurden völlig glatte, nur durch die Absorptionsbanden des atmosphärischen Wasserdampfes unterbrochene Registrierkurven erzielt (vgl. Fig. 2b).

Die erforderliche Neueichung des Instrumentes wurde zum Teil wie früher mit Hilfe der Emissionslinien des Quecksilberbogens und einiger genau bekannter Absorptionsbanden von Flüssigkeiten durchgeführt. Der Bereich, der hier besonders interessiert (576 bis 1300 mμ), wurde folgendermaßen geeicht: Zwei planparallele Platten, an den einander zugewandten Flächen halb verspiegelt, wurden in den Lichtkegel unmittelbar vor dem ersten Spalt gebracht und erzeugten regelmäßige Interferenzminima und -maxima in der Registrierkurve (vgl. Fig. 2c). Durch Kühlen mittels eines Preßluftstrahles konnte die Dicke des Luftfilms zwischen den Platten genügend konstant gehalten werden. Die effektive Dicke wurde aus dem Abstand der Maxima im bereits geeichten Wellenlängenbereich zu 0,018 45 mm bestimmt. Die Kenntnis dieser Größe gestattet dann eine sehr genaue Eichung im fraglichen Bereich, wo die Maxima besonders dicht liegen.

Für den kurzwelligen Bereich (340 bis 640 mμ) verwandten wir einen Hilger-E 2-Quarzspektrographen und Eastman-panchromatic Platten. Die Spektren wurden mit einem Zeissschen Registrier-Mikrophotometer photometriert.

Ergebnisse. Fig. 2a zeigt das Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs im langwelligen Gebiet. Durch Vergleich mit Fig. 2b wurde der Transmissionskoeffizient als Funktion der Wellenzahl bestimmt. Der so gewonnene linke Teil der Fig. 3 ist für 1,5 cm Schichtdicke als quantitativ

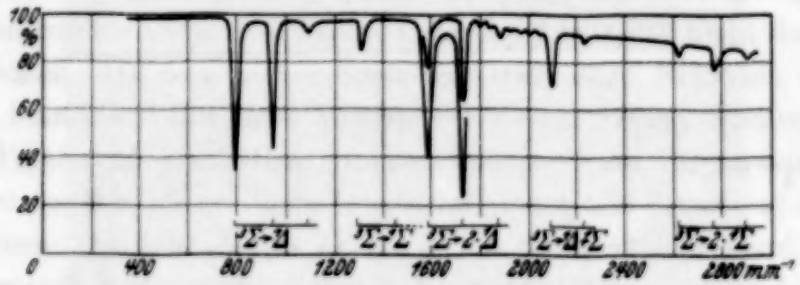

Fig. 3. Transmission des flüssigen Sauerstoffs als Funktion der Wellenzahl.

richtig anzusehen. Durch Vergleich der Registrierphotometerkurven der leeren und der sauerstoffgefüllten Zelle wurde die entsprechende Kurve auch für den Bereich 340 bis 640 mμ aufgestellt und in Fig. 3 eingetragen. Die Ordinaten sind hier verzerrt, da die Schwärzung der Platte der Intensität nicht proportional ist. Der Abfall nach größeren Wellenzahlen rührt von der zunehmenden Streuung her.

Bei einigen der ersten Aufnahmen im sichtbaren Gebiet wurde ein kleiner, mit einem Transmissions-Glasgitter ausgerüsteter Spektrograph benutzt. Die Mikrophotometerkurven dieser Platten zeigen in der Nähe

von 500 mμ eine Gruppe schwacher Minima so regelmäßig und reproduzierbar, daß wir sie für reell halten und in die Fig. 3 mit aufgenommen haben. Daß sie in den Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen nicht auftreten, mag durch dessen in diesem Gebiet geringere Dispersion bedingt sein.

In Spalte 1 bis 3 der Tabelle 1 sind die Wellenlängen der Absorptionsminima, in Spalte 4 die Intensitäten angegeben, die wir der Fig. 3 entnommen haben. Die Bande 690 mμ ist so schwach, daß sie in der Reproduktion des ultraroten Spektrums (Fig. 2a) nicht erkennbar wird. Auf den Originalplatten ist sie einwandfrei meßbar. Mc Lennan hat im sichtbaren Gebiet einige Banden gefunden, die wir wegen der geringeren Schichtdicke nicht beobachten konnten. Nur bei diesen haben wir zur Berechnung der Wellenzahlen ν (Spalte 5) Mac Lennans Wellenlängenwerte benutzt.

Tabelle 1.

Mc Lennan u. a. mμ	Ultrarot-Spektrogr. mμ	Hilger-Spektrogr. mμ	Int.	ν mm^{-1}	$\Delta\nu$ mm^{-1}	m n v	Berechnete Termwerte mm^{-1}
				155,15 *	149,75	0 0 1	
				304,9 *		2	
	1261 ± 2		70	793,0 ± 1,5	150,4 ± 3,5	1 0 0	
1032 ± 5	1060 ± 2		55	943,4 ± 2	144,7 ± 4	1	
920 ± 5	919 ± 2		8	1088,1 ± 2	134,0 ± 5	2	
825 ± 2,5				1212,1 ± 3		3	
763 ± 2	765 ± 2		15	1307,2 ± 4	142,1 ± 8	0 1 0	
689 ± 1	690 ± 2		1	1449,3 ± 4		1	
626 ± 5	632 ± 2	630 ± 1	60	1587,3 ± 2,5	142,8 ± 5,5	2 0 0	1586,0 ± 3
574 ± 4	578 ± 2	578 ± 1	75	1730,1 ± 3	144,2 ± 9	1	
533 ± 2		533,5 ± 2	25	1874,3 ± 6	145,9 ± 12	2	
495 ± 1,5				2020,2 ± 6	144,3 ± 10	3	
462 ± 1				2164,5 ± 4		4	
476 ± 2		477,5 ± 1,5	50	2094,2 ± 8	140,4 ± 13	1 1 0	2100,2 ± 5,5
447 ± 1		447,5 ± 1	4	2234,6 ± 5	152,0 ± 11	1	
419 ± 1				2386,6 ± 6	161,7 ± 9	2	
392,5 ± 5				2548,3 ± 3		3	
380,7 ± 2		381,5 ± 5	30	2621,3 ± 3,5	143,4 ± 7,5	0 2 0	2614,4 ± 8
360,7 ± 2		361,7 ± 5	50	2764,7 ± 4	131,3 ± 8	1	
343,9 ± 1,5		345,3 ± 5	10	2896,0 ± 4	144,4 ± 16	2	
328,9 ± 1,5				3040,4 ± 12		3	

* Ramanfrequenzen, beobachtet von J. C. McLennan u. J. C. McLeod, Trans. Roy. Soc. Canada **22** (3), 413, 1928. Vgl. hierzu S. 589.

Interpretation. Da sich bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs nur etwa 10^{-12} aller Moleküle im ersten Schwingungszustand befindet, rührt das Absorptionsspektrum ausschließlich von Übergängen aus dem Schwingungslosen Grundzustand ($^3\Sigma$) her. Die Bande 1261 mμ ist offenbar dem bisher unbekannten Übergang $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$ zuzuschreiben. Ein Elektronen-

term $^1\Delta$ des O_2-Moleküls, der kleiner ist als der bekannte $^1\Sigma$-Term der „atmosphärischen Banden", wurde nämlich von Mulliken[1]) vorausgesagt. Daß die langwelligste Bande tatsächlich diesem $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$-Übergang des O_2-Moleküls entspricht und nicht einem komplizierteren Bestandteil des flüssigen Sauerstoffs eigentümlich ist, scheint uns ferner dadurch bewiesen, daß sie und die nächstfolgende Bande im ultraroten Absorptionsspektrum der Atmosphäre auftreten[2]), und dadurch, daß die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Sauerstoffs bei sehr hohen Temperaturen nur durch die Annahme eines neuen Terms zwischen dem $^3\Sigma$- und dem $^1\Sigma$-Term gedeutet werden konnte[3]).

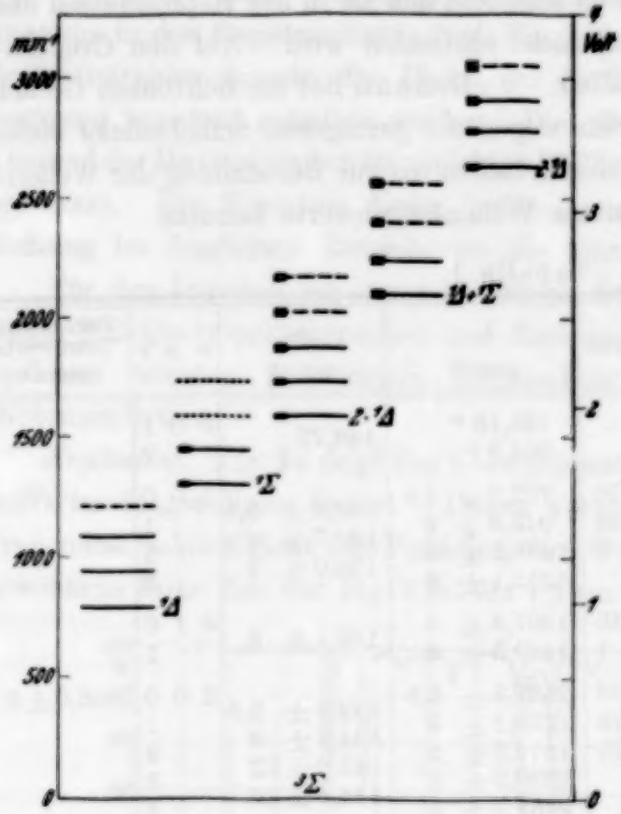

Fig. 4. Niveauschema des flüssigen Sauerstoffs.

Die Banden 1060 und 919 mμ können zwangslos dem ersten und zweiten Schwingungsterm des O_2-$^1\Delta$-Terms zugeordnet werden; ebenso die Banden 763 und 689 mμ dem nullten und ersten Schwingungsterm des $^1\Sigma$-Terms, die die Endzustände der stärksten der „atmosphärischen Banden" bilden. Dagegen ordnen wir die beiden folgenden intensiven Banden einem anderen System zu, obwohl sie mit den vorhergehenden eine äquidistante

---

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 213, 1928.

[2]) C. G. Abbot (Smithson. Misc. Coll. **82**, 1929, Publ. Nr. 3028) findet in seinen Bolometerkurven des Sonnenspektrums Minima bei 1267 und 1069 mμ, die nicht mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft variieren. Ebenfalls in S. P. Langleys Bolometerkurven (Phil. Mag. **26**, 505, 1888) finden wir scharfe Minima bei 1266 und 1060 mμ. — Da die $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$-Banden von etwa gleicher Intensität sind wie die $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Banden, ist die für die letzteren bisher gebrauchte Bezeichnung „atmosphärische Banden" nicht mehr eindeutig.

[3]) B. Lewis u. G. v. Elbe, Phys. Rev. **41**, 678, 1932. Dieser $^1\Delta$-Term ist unseres Wissens der kleinste von allen bisher beobachteten Elektronentermen: 793 $mm^{-1} \sim 1$ Volt.

Progression zu bilden scheinen und von Mc Lennan u. a. tatsächlich mit den „atmosphärischen Banden" identifiziert wurden[1]).

Fig. 4 zeigt das Niveauschema, das sich ergibt, wenn man die Banden derart unter Beachtung ihrer Intensitäten in Gruppen einordnet. Die Niveaus einer Gruppe sind innerhalb der Fehlergrenzen äquidistant (vgl. Spalte 6 der Tabelle 1) und ihre Abstände (ω) nur wenig kleiner als das Schwingungsquantum des normalen O_2-Moleküls (155,15 mm^{-1}). Unterhalb der ersten Gruppe tritt bis herab zu 364 mm^{-1} kein Niveau auf. Die O-Niveaus der ersten und zweiten Gruppe liegen bei $^1\Delta = 793{,}0 \pm 1{,}5\ mm^{-1}$ bzw. bei $^1\Sigma = 1307{,}2 \pm 4\ mm^{-1}$. Die übrigen drei O-Niveaus sind dann innerhalb der Fehlergrenzen gegeben durch: $2 \cdot {}^1\Delta$, $^1\Delta + {}^1\Sigma$, $2 \cdot {}^1\Sigma$. Alle Absorptionsfrequenzen des ultraroten und sichtbaren Spektrums (mit Ausnahme der erwähnten schwachen Gruppe bei 500 mμ) lassen sich daher darstellen durch die Kombinationsbeziehung:

$$m \cdot {}^1\Delta + n \cdot {}^1\Sigma + v \cdot \omega$$

(m und $n = 0, 1, 2$; $v = 0, 1, 2, 3 \ldots$) (vgl. Spalte 7 bis 10 der Tabelle 1). Es liegt also hier eine Summation von Elektronentermen vor, wie sie unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden ist.

Die natürlichste Deutung ist die folgende: Die Kombinationsbanden $2 \cdot {}^1\Delta$, $^1\Delta + {}^1\Sigma$ und $2 \cdot {}^1\Sigma$ ($+ v \cdot \omega$) rühren von Doppelmolekülen $(O_2)_2$ her[2]), deren beide Atompaare O_2 in *einem* Absorptionsakt in höhere Elektronenzustände gehoben werden. Die beobachteten Kombinationsterme sind in der Tat die einzigen, die unter dieser Annahme von Molekül*paaren* absorbiert werden können ($m + n \leqq 2$).

Wir vermuten, daß auch die Ramanfrequenz $2 \cdot \omega$, die Mc Lennan und Mc Leod[3]) im flüssigen Sauerstoff beobachten, dem $(O_2)_2$ zuzuschreiben ist, da normalerweise die dem zweiten Schwingungsquant entsprechende Ramanbande nicht auftreten sollte[4]). Allerdings tritt eine solche Frequenz auch im Ramanspektrum des flüssigen Stickstoffs auf, doch lassen hier die Intensitätsverhältnisse Zweifel an der Zuordnung aufkommen.

---

[1]) W. Finkelnburg u. W. Steiner haben diese Zuordnung bereits angefochten.

[2]) Die Existenz von $(O_2)_2$-Molekülen im flüssigen Sauerstoff wurde von G. N. Lewis aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und spezifischen Wärme gefolgert (Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2027, 1924). Vgl. ferner E. C. Wiersma u. C. J. Gorter, Physica **12**, 316, 1932.

[3]) l. c., vgl. Zeile 1 und 2 der Tabelle 1.

[4]) J. H. van Vleck, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 754, 1929.

Es erscheint sinnvoller, die Kombinationsbanden einem $(O_2)_2$-Molekül zuzuschreiben als einem O_2-Paar im Augenblick des Zusammenstoßes, da diese Banden offenbar nicht einfach durch Durchbrechung der Auswahlregeln zustande kommen und sich in ihrem Aussehen von allen O_2-Banden — auch den ultravioletten Banden des hoch komprimierten Sauerstoffs — deutlich unterscheiden. Andererseits ist freilich die Bindung der beiden O_2-Moleküle sicherlich nicht eine eigentlich homöopolare, da die Termwerte des $^1\Delta$- und $^1\Sigma$-Terms denen des freien O_2-Moleküls nahezu gleich sind.

Die $^1\Delta$-Banden werden in der Atmosphäre rund $^1/_2$mal, die $^1\Sigma$-Banden rund 10mal so stark absorbiert wie in 1,5 cm flüssigen Sauerstoffs[1]). Die Dicke der Atmosphäre in der Nähe des Zeniths entspricht einer etwa 2 km langen Säule von O_2 unter Atmosphärendruck, 1,5 cm flüssigen Sauerstoffs einer 1,2 m langen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$ und $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ sind also im flüssigen Zustand enorm gesteigert. Die Kombinationsbanden, die nur von $(O_2)_2$-Molekülen absorbiert werden können, treten mit ähnlicher Intensität auf wie die übrigen, die vermutlich von beiden Molekülarten absorbiert werden. Wenn nicht ganz abnorme Unterschiede in den Übergangswahrscheinlichkeiten vorliegen, muß man annehmen, daß die $(O_2)_2$-Konzentration mindestens von der Größenordnung 50% ist, was mit G. N. Lewis' Schätzung übereinstimmt.

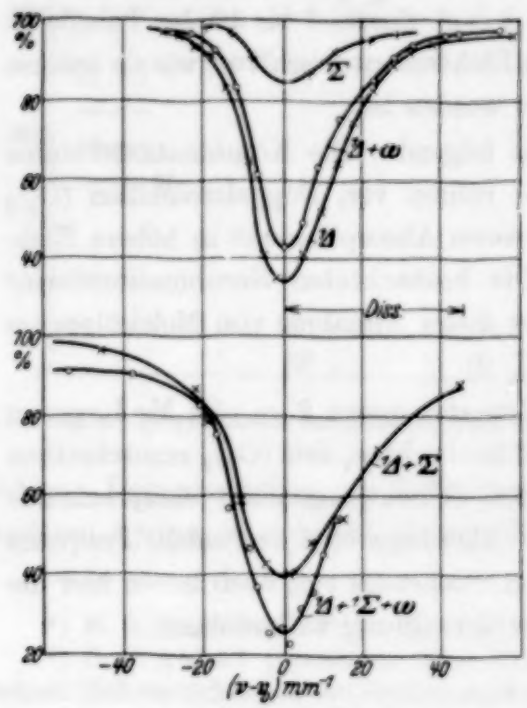

Fig. 5.
Form der langwelligen Absorptionsbanden.

Die Intensitäten innerhalb des $^1\Delta$- und $^1\Sigma$-Systems (70, 55, 8 bzw. 15, 1) verhalten sich ähnlich wie im Absorptionsspektrum der Atmosphäre. Sie zeigen an, daß der Kernabstand im $^1\Delta$-Zustand sehr erheblich, im $^1\Sigma$-Zustand nur wenig verändert ist gegenüber dem des $^3\Sigma$-Normalzustandes. Für die Umkehrung des Intensitätsverhältnisses im $2 \cdot {}^1\Delta$- und $2 \cdot {}^1\Sigma$-System (60, 75, 25 bzw. 30, 50, 10) können wir vorläufig keine befriedigende Erklärung geben.

[1]) Man vergleicht am besten mit Langleys Kurven (l. c.), in denen die Banden, ebenso wie in unseren Aufnahmen, nicht aufgelöst sind.

Die Intensitätsverteilung innerhalb einer Bande ist durchgehends unsymmetrisch: Der Abfall nach langen Wellen ist bedeutend steiler als der nach kurzen (s. Fig. 5); ganz im Gegensatz zu allen sonst beobachteten Banden des Sauerstoffs, die nach Rot abschattiert sind, oder — wie die ultravioletten — Triplettstruktur aufweisen. Hierfür kann keinesfalls die der tieferen Temperatur entsprechend veränderte Maxwellverteilung allein verantwortlich gemacht werden. Zwei Faktoren können die Form der Banden im flüssigen Zustand, soweit sie von $(O_2)_2$-Molekülen herrühren, beeinflussen: 1. Die Kopplung zwischen je zwei O_2-Molekülen, die eine Aufspaltung oder symmetrische Verbreiterung hervorruft, und 2. die Schwingungen der beiden O_2-Moleküle gegeneinander, die wahrscheinlich sehr rasch zur Dissoziation führen und eine Verbreiterung nach kurzen Wellen erzeugen. Der Frequenzabstand zwischen dem Maximum (ν_0) und dem kurzwelligen Ende der Bande gibt daher eine obere Grenze der Dissoziationsenergie. Fig. 5 zeigt, daß er für die stärkeren Banden des $^1\Delta$-, $^1\Sigma$- und $2 \cdot {}^1\Delta$-Systems[1]) etwa 50 mm^{-1} beträgt, woraus wir schließen, daß die Zerlegung eines $(O_2)_2$-Moleküls in zwei O_2-Moleküle weniger als 142 cal/Mol erfordert; wiederum in Übereinstimmung mit G. N. Lewis' Schätzung (128 cal/Mol = 45 mm^{-1}; siehe Doppelpfeil in Fig. 5).

Los Angeles, Physikalisches Institut der University of California in Los Angeles, August 1933.

---

[1]) Nicht des $^1\Delta + {}^1\Sigma$-Systems, wie im unteren Teil der Fig. 5 irrtümlich angegeben.

Anregung von Atomen in inneren Schalen durch langsame Protonen und α-Teilchen.

Von **Walter Henneberg** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1933.)

Es wird gezeigt, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit der K-Schale durch langsame Protonen oder α-Teilchen nach dem Bornschen Verfahren (!) berechnet werden kann; in Übereinstimmung mit den Experimenten wird ein steiler Anstieg der Wahrscheinlichkeit mit wachsender Energie (proportional E^4 bei kleinen Energien) gefunden.

§ 1. Rechtfertigung der Anwendung des Bornschen Verfahrens. Das Bornsche Verfahren[1]) zur Behandlung von Stoßprozessen sollte nach früheren Arbeiten verschiedener Autoren[2]) nur dann gültig sein, wenn die Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens groß ist gegen die Umlaufgeschwindigkeit des „gestoßenen" Atomelektrons. Diese Bedingung ist nun bei α-Teilchen und K-Elektronen gar nicht erfüllt. Es zeigt sich aber merkwürdigerweise, daß das Bornsche Verfahren trotzdem noch richtige Ergebnisse liefert. Das sehen wir folgendermaßen ein:

Die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Atomelektrons vom Zustand m zum Zustand n durch ein α-Teilchen wird gegeben durch das Quadrat des Matrixelementes der Wechselwirkungsenergie

$$\varepsilon = \int \psi_m(\mathfrak{R})\, \varphi_a(\mathfrak{r}) \frac{1}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}|} \psi_n(\mathfrak{R})\, \varphi_e(\mathfrak{r})\, \mathrm{d}\tau\, \mathrm{d}T. \tag{1}$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{R}$ den Ortsvektor des Atomelektrons, $\mathfrak{r}$ den des α-Teilchens, bezogen auf den Atomkern, φ_a die Eigenfunktion des α-Teilchens im Felde des Atoms vor dem Stoß und φ_e diejenige nach dem Stoß. Zwar ist $|\varepsilon|^2$ nur eine erste Näherung für die Anregungswahrscheinlichkeit; diese Näherung reicht aber aus, so lange die Wahrscheinlichkeit klein gegen 1 bleibt, und das ist bei uns durchaus der Fall (ungefähr $^1/_{1000}$ bei Al und noch kleiner bei schwereren Atomen).

Die Eigenfunktionen φ_a und φ_e des α-Teilchens sind ebene Wellen plus den vom Atomfeld erzeugten elastischen Streuwellen. Wir denken sie nach

---

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

[2]) Chr. Møller, ebenda **66**, 513, 1930; F. Distel, ebenda **74**, 785, 1932.

Kugelfunktionen zerlegt und stellen uns künftig unter φ_a und φ_e eine einzelne Kugelwelle vor:

$$\varphi_a = \varphi_l(E, r)\, P_l(\vartheta),$$
$$\varphi_e = \varphi_{l'}(E', r)\, P_{l'}^{m'}(\vartheta)\, e^{i m' \varphi};$$

in φ_a treten dabei wegen der Symmetrie des Problems nur Legendresche Kugelfunktionen auf. Die Eigenfunktion ψ_m des Elektrons im Anfangszustand ist kugelsymmetrisch (K-Elektron), im Endzustand n möge das Elektron die Azimutalquantenzahl L und die magnetische Quantenzahl M haben. Dann gelten die Auswahlregeln

$$m' = M, \quad l' - l = \pm L, \quad \pm (L-2), \quad \pm (L-4) \ldots$$

In allen anderen Fällen verschwindet das Matrixelement (1) bei Ausführung der Integration über φ bzw. ϑ.

Weiterhin ist von Wichtigkeit, daß hohe Azimutalquantenzahlen L des *Elektrons* nach dem Stoß sehr unwahrscheinlich sind; denn für große L verläuft die Bahn des Elektrons weit außerhalb des Atoms und die Eigenfunktion ψ_n des Endzustandes überdeckt sich daher wenig mit derjenigen des K-Elektrons, ψ_m; das Matrixelement wird sehr klein. Praktisch kommen nur $L = 0, 1, 2$ und höchstens 3 in Frage. Hingegen kann die Azimutalquantenzahl des α-*Teilchens* sehr hohe Werte annehmen; ein α-Teilchen der Energie 10^5 Rydberg (Reichweite in Luft $R_L = 0{,}5$ cm) dringt noch in das Gebiet der K-Schale von Al ($Z = 13$), wenn

$$l = \sqrt{ME} \cdot r_K = \frac{\sqrt{ME}}{Z} = \frac{\sqrt{7300 \cdot 10^5}}{13} = 2000$$

ist[1]). Dabei bedeutet M das Massenverhältnis von α-Teilchen und Elektron und r_K den Radius der K-Schale $= 1/Z$ atomaren Einheiten. Die Azimutalquantenzahl ändert sich also beim Stoß relativ sehr wenig.

Führen wir in (1) die Integrationen über die Koordinaten des Elektrons und über die Winkelkoordinaten ϑ, φ des α-Teilchens aus, so bleibt

$$\varepsilon = \int_0^\infty F(r)\, \varphi_l(E, r)\, \varphi_{l'}(E', r)\, r^2\, \mathrm{d}r.$$

Dabei ist F eine Funktion von r, welche nur von den Eigenfunktionen des *Elektrons* und von den Azimutalquantenzahlen l und l' des α-Teilchens abhängt: F ist also unabhängig davon, ob wir Bornsches Verfahren anwenden oder die Wirkung des Atomfeldes auf die Eigenfunktionen des α-Teilchens

[1]) l mißt ja den Drehimpuls in atomaren Einheiten, ist also gleich Impuls $\sqrt{ME}$ mal dem minimalen Abstand vom Kern.

berücksichtigen. Das Atomfeld geht nur in die radialen Eigenfunktionen φ_l und $\varphi_{l'}$ ein, diese werden allerdings dadurch außerordentlich stark gestört.

Ein Maß für die Abweichung der radialen Eigenfunktionen von den beim Bornschen Verfahren benutzten gibt die asymptotische Phasendifferenz[1]) δ_l der beiden Funktionen. Der Wert von δ_l für α-Teilchen kann aus der Phasendifferenz bei Elektronen berechnet werden, und zwar folgt aus I (9) und (13), daß

$$\delta_{(\lambda)}(M, E, Z) = \sqrt{M} \cdot \delta_{(\lambda/\sqrt{M})}(1, E, Z); \quad \delta_{(\lambda)} = \delta_l \tag{2}$$

ist. Für α-Teilchen der Energie 10^5 Rydberg und Streuung an Hg ergibt sich daraus durch grobe Extrapolation der Fig. 1 von I

$$\delta_{40} \approx 7000^0 \quad \text{und} \quad \delta_{2000} \approx 900^0.$$

Die Phasendifferenzen δ_l sind also außerordentlich groß, d. h. die radialen Eigenfunktionen weichen sehr erheblich von denen der Bornschen Theorie ab, und es scheint daher ausgeschlossen, daß diese anwendbar ist.

Der Grund für die Möglichkeit, dennoch nach dem Bornschen Verfahren zu rechnen, liegt darin, daß in das Matrixelement (1) nur das *Produkt* der Eigenfunktionen vor und nach dem Stoß eingeht und daß dieses durch das Atomfeld nur wenig modifiziert wird. Schreiben wir etwa

$$\varphi_{E,l}(r) = a_{E,l}(r) \sin \alpha_{E,l}(r)$$

($\varphi_{E',l'}$ entsprechend), wo a eine langsam veränderliche Amplitude, α die „Phase" der Eigenfunktion ist, so wird

$$\varphi_{El}\varphi_{E'l'} = \frac{1}{2} a_{El} a_{E'l'} [\cos(\alpha_{El} - \alpha_{E'l'}) - \cos(\alpha_{El} + \alpha_{E'l'})].$$

Der zweite cos oszilliert wegen der hohen Energie des α-Teilchens außerordentlich rasch und liefert deshalb praktisch keinen Beitrag zum Matrixelement (1). Daher ist ausschließlich die *Differenz* der Phasen der Eigenfunktionen vor und nach dem Stoß von Bedeutung, und diese Phasendifferenz hat, wie wir zeigen werden, fast denselben Wert wie bei den vom Atomfeld ungestörten Eigenfunktionen φ^0_{El}, die im Bornschen Verfahren benutzt werden. Zerlegen wir φ^0 analog wie φ

$$\varphi^0_{El}(r) = a^0_{El}(r) \sin \alpha^0_{El}(r)$$

und bezeichnen wir die Phasendifferenz zwischen exakter und Bornscher Eigenfunktion mit $\delta_l(E, r)$,

$$\delta_l(E, r) = \alpha_{El}(r) - \alpha^0_{El}(r),$$

---

[1]) Vgl. hierzu W. Henneberg, ZS. f. Phys. **83**, 555, 1933; insbesondere § 1 bis 3; im folgenden als I zitiert.

so genügt es offenbar[1]), nachzuweisen, daß

$$|\delta_{l'}(E', r) - \delta_l(E, r)| \ll 1 \text{ für alle } r$$

ist. Nun nimmt δ_l mit wachsendem r dauernd zu; es genügt daher, zu zeigen, daß diese Bedingung für $r = \infty$ erfüllt ist, daß also die *Differenz* der asymptotischen Phasendifferenzen $\delta_l(E, \infty) = \delta_l(E)$ für Anfangs- und Endzustand des α-Teilchens klein ist:

$$|\delta_{l'}(E') - \delta_l(E)| \ll 1, \tag{3}$$

während die δ_l selbst beliebig groß sein dürfen. Wir erinnern uns nun, daß $E - E'$ von der Größenordnung der Anregungsenergie der K-Schale $\approx Z^2$ Rydberg ist und $l - l'$ von der Größenordnung 1. Bedingung (3) ist also erfüllt, sobald

$$Z^2 \left|\frac{\mathrm{d}\delta_l}{\mathrm{d}E}\right| \ll 1 \quad \text{und} \quad \left|\frac{\mathrm{d}\delta_l}{\mathrm{d}l}\right| \ll 1$$

ist. Den ersten Ausdruck berechnen wir aus I (9), indem wir jedes Integral nach E differentiieren und dann nach V entwickeln; wir vergrößern V für kleine r, indem wir reines Coulombfeld annehmen, und brechen dafür bei $r = 1$ ($\approx$ Atomradius) ab. Dann wird unter Berücksichtigung von (2)

$$Z^2 \left|\frac{\mathrm{d}\delta_l}{\mathrm{d}E}\right| \approx \frac{1}{2}\frac{Z^2}{E}\sqrt{\frac{M}{E}} \ln \frac{2E + Z}{l\sqrt{\frac{E}{M}} + Z}. \tag{3}$$

Das ist für die in Betracht kommenden Energien von etwa 10^5 selbst für $Z = 30$ und $l = 0$ von Größenordnung $^1/_{100}$; für größere l und kleinere Z noch kleiner, und sogar für $Z = 92$ noch klein gegen 1. Die Ableitung von δ_l nach l andererseits ergibt sich aus (2) und I (26), (27) zu

$$\left|\frac{\mathrm{d}\delta_l}{\mathrm{d}l}\right| = \frac{Z}{l}\sqrt{\frac{M}{E}}. \tag{4}$$

Das ist ebenfalls für alle l klein gegen Eins mit Ausnahme der allerkleinsten; diese fallen aber gar nicht ins Gewicht, da ja alle l bis etwa 2000 bei der Streuung mitwirken, und zwar vermutlich, ebenso wie bei der elastischen Streuung, die größeren noch stärker als die kleinen.

Damit ist gezeigt, daß die Bedingung (3) erfüllt ist und somit das Produkt der exakten Radialfunktionen des α-Teilchens $\varphi_{E'l'}\varphi_{El}$ durch das

---

[1]) Die Amplituden a und a^0 sind nämlich nahezu gleich. Nach dem Verfahren von Wentzel-Kramers-Brillouin wird

$$a_{El} = \frac{\text{const}}{r}\left(E + 2V - \frac{l(l+1)}{Mr^2}\right)^{-1/4}, \quad a^0_{El} = \frac{\text{const}}{r}\left(E - \frac{l(l+1)}{Mr^2}\right)^{-1/4}.$$

Da nun das Atompotential V klein gegen E ist, ist

$$a_{El} \approx a^0_{El}.$$

Produkt der Besselschen Funktionen (Radialfunktionen ohne Atomfeld) ersetzt werden kann. Das heißt aber, daß die *Bornsche Theorie anwendbar ist*, obwohl die Phasendifferenzen δ_l bis zu 20 ganzen Wellen betragen[1]) und *obwohl* das Distelsche *Geschwindigkeitskriterium nicht erfüllt* ist.

§ 2. Berechnung des Wirkungsquerschnittes für kleine Energien. Wir charakterisieren das stoßende Teilchen durch eine ebene Welle, als Eigenfunktion des streuenden Atoms benutzen wir die einfache Wasserstoffeigenfunktion für ein K-Elektron[2]).

Für unsere Rechnungen benutzen wir atomare Einheiten und die folgenden Bezeichnungen (das stoßende Teilchen bezeichnen wir stets als α-Teilchen, die Ergebnisse lassen sich sofort auf Protonen übertragen, indem man nur der veränderten Masse und Ladung Rechnung trägt):

$M = \dfrac{M_\alpha \cdot M_{\text{Atom}}}{M_\alpha + M_{\text{Atom}}}$: Die reduzierte Masse des α-Teilchens in Einheiten der Elektronenmasse.

$E = K^2/M$: Die Energie des α-Teilchens vor dem Stoß in Rydberg (= halben atomaren Einheiten; $E = 1$ entspricht 13,5 Volt).

k^2: Die Energie des aus der K-Schale ausgelösten Atomelektrons nach Anregung ins kontinuierliche Spektrum in denselben Einheiten.

α: Eine Größe, die der Kernladung des gestoßenen Atoms entspricht; α ist von der Größenordnung Z; in Gleichung (13) bedeutet α^2 die tatsächliche Ionisierungsenergie ($= 0{,}68\,Z^2$ bei Al), bei Fig. 3 ist $\alpha = Z$.

$\mathfrak{q} = \mathfrak{K} - \mathfrak{K}'$: Die Differenz der Ausbreitungsvektoren des stoßenden Teilchens vor und nach dem Stoß.

$\varepsilon_k(q)$: Das Matrixelement, das dem Übergang des α-Teilchens vom Zustande $\mathfrak{K}$ in den Zustand $\mathfrak{K}'$ und dem des Atomelektrons von der K-Schale ins Kontinuierliche mit der Energie k^2 entspricht, normiert pro $\mathrm{d}k$.

$\varepsilon_n(q)$: Dasselbe bei einem Übergang des Atomelektrons aus der K-Schale in einen diskreten Zustand mit der Hauptquantenzahl n.

$\Phi(E)$: Die Gesamtwahrscheinlichkeit des unelastischen Stoßes bei beliebigem q und k des Endzustandes.

Speziell wird

$$\left.\begin{aligned} q^2 &= K^2 + K'^2 - 2\,K\,K' \cos(\mathfrak{K}\,\mathfrak{K}'), \\ \text{also da stets } E &\gg \alpha^2 \text{ in unseren Rechnungen}^3) \\ q^2_{\min} &= \left(\frac{\alpha^2 + k^2}{2}\right)^2 \frac{M}{E} \\ q^2_{\max} &= 4\,M\,E. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) Nach N. F. Mott, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 304, 1929, bestehen die Vernachlässigungen des Bornschen Verfahrens gerade darin, daß $V \ll E$ und ferner $\delta_l \ll 1$ vorausgesetzt wird.

[2]) Wir beabsichtigen, unsere Rechnungen auf die Anregung der L-Schale auszudehnen.

[3]) Vgl. hierzu H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930, im folgenden als II zitiert. Siehe auch Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV [1], 1933, Kap. 3 (H. Bethe), als III zitiert. In III (52. 13) fehlt der Faktor q^2 im Zähler der rechten Seite.

Da die Anregungen in die L-Schale bei allen Atomen mit Ordnungszahl größer als 10 infolge des Pauliprinzips unmöglich ist, verbleiben für die Möglichkeiten einer diskreten Anregung nur noch Sprünge in die $MN\ldots$-Schale, die an Wahrscheinlichkeit weit hinter ersterer zurückstehen. Wir vernachlässigen deshalb in unseren Rechnungen die Anregungen des diskreten Spektrums gänzlich und beschäftigen uns sogleich mit der Auswertung der kontinuierlichen Matrixelemente. Wir entnehmen den Ausdruck für $|\varepsilon_k(q)|$ aus II (30) bzw. III (52. 13)

$$|\varepsilon_k(q)|^2 = 2^8 k\alpha^6 \frac{q^2\left(q^2+\frac{1}{3}\alpha^2+\frac{1}{3}k^2\right)}{[(q+k)^2+\alpha^2]^3[(q-k)^2+\alpha^2]^3} \frac{e^{-\frac{2\alpha}{k}\operatorname{arc\,tg}\frac{2\alpha k}{q^2-k^2+\alpha^2}}}{1-e^{-2\pi\frac{\alpha}{k}}}. \quad (6)$$

Uns interessiert die gesamte Anregungswahrscheinlichkeit eines K-Elektrons in beliebige kontinuierliche Zustände bei beliebiger Ablenkung des α-Teilchens, also nach II (16), in unseren Einheiten

$$\Phi(E) = \frac{8\pi}{E}\cdot 4\,\mathrm{M}\int_0^\infty \mathrm{d}k \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{\mathrm{d}q}{q^3}|\varepsilon_k(q)|^2 = \frac{8\pi}{E}\cdot 4M\cdot W(E) \quad (7)$$

(für Protonen steht M statt $4\,M$).

Zur Ausführung der Integration über q nehmen wir zunächst an, daß E so klein sei, daß stets [vgl. (5)]

$$q^2 \gg \alpha^2.$$

Für die Anregungswahrscheinlichkeit spielen nur die $k \lesssim \alpha$ eine wesentliche Rolle, so daß wir $e^{-2\pi\frac{\alpha}{k}}$ gegen 1 und erst recht k^2 gegen q^2 vernachlässigen können. Dann wird, da wir infolge des Faktors M stets $q_{\max} = \infty$ setzen können:

$$\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{\mathrm{d}q}{q^3}|\varepsilon_k(q)|^2 = 2^8 k\alpha^6 \int_{q_{\min}}^{\infty} \frac{\mathrm{d}q}{q^{11}} e^{-\frac{4\alpha}{q^2}}$$

$$= \frac{3k}{\alpha^4}\left\{1 - e^{-\frac{4\alpha^2}{q_{\min}^2}}\left(1+\frac{1}{1!}\frac{4\alpha^2}{q_{\min}^2}+\cdots+\frac{1}{4!}\left(\frac{4\alpha^2}{q_{\min}^2}\right)^4\right)\right\}. \quad (8)$$

In dieser Gleichung berücksichtigen wir nun nachträglich, daß für die höheren der bei uns in Betracht kommenden Energien q auch von der Größenordnung α sein kann, und da in den meisten Gliedern q in der Verbindung $q^2+\alpha^2$ auftritt, ersetzen wir $q_{\min}^2$ überall durch $q_{\min}^2+\alpha^2$. Für $q^2 \ll \alpha^2$

begehen wir dabei einen beträchtlichen Fehler, vor allem wegen des Faktors q im Nenner, doch zeigt numerische Auswertung, daß für $q^2 > \frac{1}{2}\alpha^2$ und alle k unsere so korrigierte Näherungsformel mit der exakten gut übereinstimmt [das braucht man nur für $k = 0$ nachzuweisen, da größere k nach (5) größere q, und damit bessere Übereinstimmung bewirken]. Berücksichtigen wir schließlich noch den Wert von $q_{\min}$ aus (5), so wird

$$\left.\begin{aligned}&\int \frac{\mathrm{d}q}{q^3}\,|\varepsilon_k(q)|^2\\ &\quad = \frac{3k}{\alpha^4}\,e^{-\frac{4\eta}{\eta+\left[1+\frac{k^2}{\alpha^2}\right]^2}}\left\{e^{\frac{4\eta}{\eta+[\ ]^2}}-\left(1+\cdots+\frac{1}{4!}\left(\frac{4\eta}{\eta+[\ ]^2}\right)^4\right)\right\}\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

wobei

$$\eta = \frac{4E}{\alpha^2 M}$$

gesetzt ist.

Zur Ausführung der Integration über k machen wir die Transformation

$$\eta + \left[1 + \frac{k^2}{\alpha^2}\right]^2 = x \quad (10)$$

und haben nach (7) und (9)

$$W(E) = \frac{3}{4}\alpha^{-2}\int_{1+\eta}^{\infty}\frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{x-\eta}}\,e^{-\frac{4\eta}{x}}\left\{e^{\frac{4\eta}{x}}-\left(1+\cdots+\frac{1}{4!}\left(\frac{4\eta}{x}\right)^4\right)\right\}.$$

Hier ersetzen wir die Wurzel durch ihren Wert 1 an der unteren Grenze, entwickeln die Exponentialfunktion in der geschweiften Klammer und erhalten dadurch eine unendliche Summe von Integralen, deren jedes durch partielle Integration in eine Reihe nach fallenden Potenzen von x entwickelt werden kann. So wird

$$\begin{aligned}W(E) &= \frac{3}{4}\alpha^{-2}\left\{\sum_{\nu=5}^{\infty}\frac{1}{\nu!}\,e^{-\frac{4\eta}{x}}\left[\frac{(4\eta)^\nu}{\nu-1}\,\frac{1}{x^{\nu-1}}+\frac{(4\eta)^{\nu+1}}{(\nu-1)\,\nu}\,\frac{1}{x^\nu}\right.\right.\\ &\qquad\left.\left.+\frac{(4\eta)^{\nu+2}}{(\nu-1)\,\nu\,(\nu+1)}\,\frac{1}{x^{\nu+1}}+\cdots\right]\right\}_{x=\infty}^{x=1+\eta}\\ &= \frac{3}{4}\,\alpha^{-2}e^{-\frac{4\eta}{1+\eta}}\sum_{\nu=5}^{\infty}\frac{(4\eta)^\nu}{(1+\eta)^{\nu-1}}\,\frac{1}{\nu!}\left[\frac{1}{\nu-1}+\frac{4\eta}{1+\eta}\,\frac{1}{(\nu-1)\,\nu}+\cdots\right]\\ &= \frac{3}{4}\,\alpha^{-2}e^{-\frac{4\eta}{1+\eta}}\,\frac{(4\eta)^5}{(1+\eta)^4}\left(a_0+a_1\,\frac{4\eta}{1+\eta}+a_2\left(\frac{4\eta}{1+\eta}\right)^2+\cdots\right). \quad (11)\end{aligned}$$

Zuletzt haben wir die Summationsreihenfolge vertauscht. Für die dabei auftretenden Koeffizienten a_μ erhalten wir offenbar:

$$\left.\begin{aligned} a_\mu &= \frac{1}{(\mu+4)!}\sum_{\nu=4}^{\mu+4}\frac{1}{\nu(\nu+1)} = \frac{1}{(\mu+4)!}\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{\mu+5}\right) \\ \text{also} \\ a_0 &= \frac{1}{5!}\frac{1}{4};\quad a_1 = \frac{1}{5!}\frac{1}{12};\quad a_2 = \frac{1}{5!}\frac{1}{56};\quad a_3 = \frac{1}{5!}\frac{1}{336}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Unter Berücksichtigung von (7), (11) und (12) erhalten wir schließlich für die Gesamt-Ionisierungswahrscheinlichkeit

$$\left.\begin{aligned} \Phi(E) &= \frac{8\pi}{\alpha^2}\frac{16}{\eta}W(E) = \frac{8\pi}{\alpha^4}\Phi_0(E); \\ \Phi_0(E) &= \frac{2}{5}e^{-\frac{4\eta}{1+\eta}}\left(\frac{4\eta}{1+\eta}\right)^4\left\{\frac{1}{4}+\frac{1}{12}\left(\frac{4\eta}{1+\eta}\right)+\cdots\right\} \\ \eta &= \frac{4E}{\alpha^2 M}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Wir sehen zunächst, daß sich in unserer Näherung die Ionisierungskurven (Φ als Funktion von E) für die verschiedenen Elemente nur durch verschiedene Koordinatenmaßstäbe unterscheiden, so daß *eine* Figur (Φ_0 als Funktion von η) bereits den Verlauf der Ionisierungswahrscheinlichkeit für alle Elemente enthält, und zwar liegen die schwereren Elemente bei gleichbleibender Energie der α-Teilchen nach kleineren η zu. Gleichung (13) zeigt ferner, daß für kleine Energien der α-Teilchen (kleine η)

$$\Phi \sim E^4 \quad (14)$$

verläuft. Dies Ergebnis steht in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Versuchen von Gerthsen und Reusse[1]) (Anregung von Al K-Strahlung durch Protonen) und von Bothe und Fränz[2]) (Anregung von Fe K-Strahlung durch α-Teilchen; vgl. ihre Fig. 11, sie schlossen damals auf $\Phi \sim v^9 \sim E^{4\,1/2}$); bei den anderen von Bothe und Fränz untersuchten Elementen sind wir infolge der kleineren Masse bereits bei größeren η, so daß dieses einfache Gesetz nicht mehr gilt. Fig. 1 zeigt den Verlauf von Φ_0 für die kleinsten η und zum Vergleich die Meßpunkte von Gerthsen

[1]) Chr. Gerthsen u. W. Reusse, Phys. ZS. **34**, 478, 1933. Eine jüngst erschienene Arbeit von K. Lion, ZS. f. Phys. **83**, 431, 1933, brachte keine mit der Theorie vergleichbaren Ergebnisse.

[2]) W. Bothe u. H. Fränz, ebenda **52**, 466, 1928.

und Reusse. In Fig. 2 ist Φ_0 für größere η dargestellt; ferner sind darin die Versuche von Bothe und Fränz an Al und Fe eingetragen. Die Ordi-

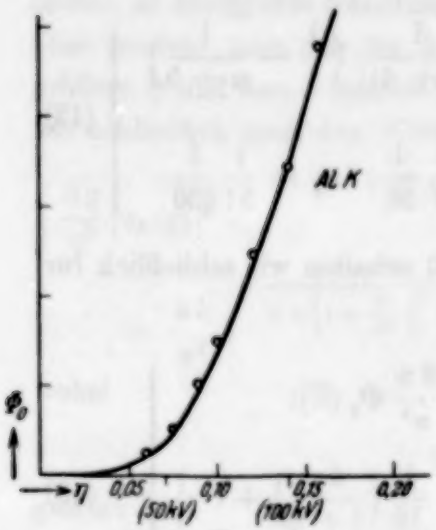

Fig. 1.
Anregung von Al-K-Strahlung durch Protonen.
—— theoretisch; o o o experimentell nach Gerthsen u. Reusse.

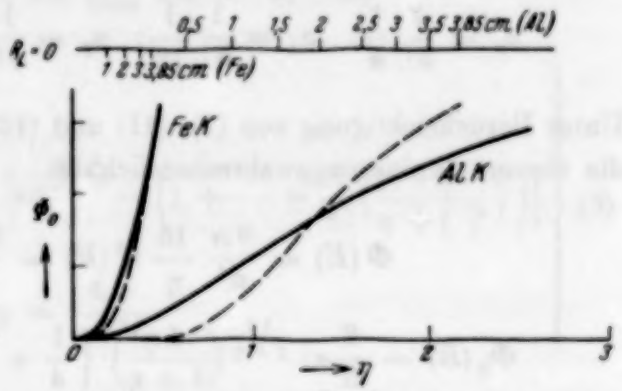

Fig. 2.
Anregung von Al-K- und Fe-K-Strahlung durch α-Teilchen (verschiedene Ordinatenmaßstäbe!)
—— theoretisch; – – – experimentell nach Bothe und Fränz.

natenmaßstäbe der experimentellen Kurven sind in beiden Figuren willkürlich gewählt; wir kommen auf die Frage der Absolutwerte in § 4 zurück.

§ 3. Der Wirkungsquerschnitt für mittlere und große Energien[1]). Für große Energien der stoßenden Teilchen ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit nichtrelativistisch nach II (54b) bzw. III (55. 13) gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} \Phi &= \frac{8\pi M}{E\alpha^2}\cdot 0{,}285\cdot\left(\ln\frac{2E}{M\alpha^2}+3{,}04\right)=\frac{8\pi}{\alpha^4}\Phi_0,\\ \Phi_0 &= \frac{1{,}14}{\eta}(\ln\eta+2{,}35). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Ein Vergleich der Formeln (13) und (15) zeigt, daß sie in einem ziemlich großen Gebiet mittlerer Energien so verschiedene Werte liefern, daß es nicht möglich ist, zwischen ihnen zu interpolieren. Man kann zunächst die Fehler der in II (52a, b) gemachten Vernachlässigungen dadurch vermindern, daß man auch noch die in q/α quadratischen Glieder berücksichtigt; man erhält

$$\Phi = \frac{8\pi M}{E\alpha^2}\cdot 0{,}285\left(\ln\frac{2E}{M\alpha^2}+3{,}04-5{,}8\,\frac{M\alpha^2}{2E}\right). \tag{16}$$

[1]) Die gesamten Überlegungen und Rechnungen, die diesem Paragraphen zugrunde liegen, wurden mir von Herrn Dr. Bethe zur Verfügung gestellt. Ich möchte ihm auch an dieser Stelle für die Erlaubnis, sie hier wiederzugeben, meinen verbindlichsten Dank sagen.

Es zeigt sich jedoch, daß diese Korrektur noch nicht genügt, um den Anschluß an unsere Formel (13) zu gewähren. Es bleibt nichts anderes übrig, als die in II (52) vorgeschriebene Integration exakt auszuführen, was nur auf graphischem Wege möglich ist. Das Ergebnis zeigt Kurve a in Fig. 3; für kleine η stimmt unsere Näherungsformel mit der exakten Rechnung überein, die Abweichung ist gestrichelt eingezeichnet. Man sieht, daß die exakte Ionisierungsfunktion für $\eta = 4$ ein *Maximum* erreicht, während unsere Näherungsformel für wachsende η einen viel größeren *endlichen Grenzwert* liefert.

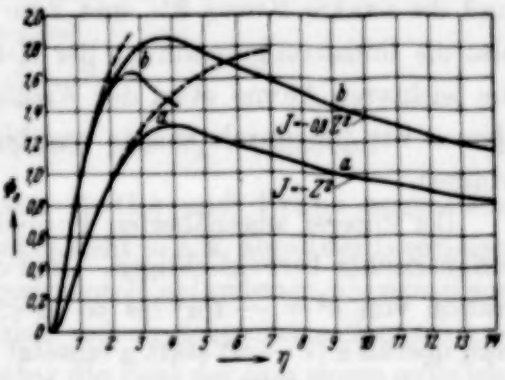

Fig. 3.
Verlauf der Ionisierungswahrscheinlichkeit der K-Schale. Übergang zu großen Energien.
——— exakt nach Bethe;
– – – unsere Näherung (vgl. auch den Text).

Wir behandeln nun die Frage, wie die Abschirmung zu berücksichtigen, insbesondere, welcher Wert für α einzusetzen ist. Wir folgen dabei der von H. Bethe angewandten Methode. Das Potential am Orte der K-Schale ist gleich dem Coulombpotential des Kerns, vermindert um das nahezu ortsunabhängige Potential der Außenelektronen (äußere Abschirmung):

$$V = \frac{Z}{r} - V_0 \text{ atomare Einheiten.}$$

Die Eigenfunktion des K-Elektrons hat dann genau dieselbe Form wie ohne Abschirmung, d. h. es ist $\alpha = Z$ zu setzen. Jedoch wird die Ionisierungsspannung der K-Schale durch die Abschirmung vermindert:

$$J = Z^2 - 2\,V_0 = Z^2\,(1 - \vartheta) \text{ Rydberg.}$$

Den Zahlenwert für V_0 bzw. ϑ entnimmt man am einfachsten der Ionisierungsspannung; für Al z. B. ist $1 - \vartheta = 0{,}68$. Die Eigenfunktion eines Elektrons mit *positiver* Energie k_0^2 (Eigenfunktion nach dem Stoß) verläuft im Gebiet der K-Schale wie die Wasserstoffeigenfunktion mit der Energie

$$k^2 = k_0^2 - 2\,V_0 = k^2 - Z^2\,\vartheta.$$

Wir haben also bei der Integration in (7) als untere Grenze $k^2 = -Z^2\vartheta$ zu nehmen ($k_0^2 = 0$) und nicht etwa $k^2 = 0$. Die hierzu notwendige Extrapolation des Matrixelements $|\varepsilon|^2$ nach negativen k^2 hin macht keine Schwierig-

keiten. Dann erhält man durch Verbesserung von (15) die (16) entsprechende Formel

$$\Phi = \frac{8\pi M}{E\alpha^2}\,0.523\left(\ln\frac{2E}{M\alpha^2} + 1{,}51 - 3{,}05\,\frac{M\alpha^2}{2E}\right) \qquad (16')$$

und die exakte Kurve 3b, und zwar wurde dabei $\vartheta = 0{,}2$ angenommen, also die Ionisierungsspannung der K-Schale gleich $0{,}8\,Z^2$ Rydberg, was für die leichteren Atome etwa der Wirklichkeit entspricht. Die Kurve 3b ist, ebenso wie 3a, durch exakte graphische Integration aus (6) und (7) gewonnen.

Bei unserer angenäherten Formel können wir die Abschirmung etwas summarischer berücksichtigen. In Formel (13) kommt nämlich eine Integration von $k^2 = -\vartheta\alpha^2$ bis ∞ $(0 < \vartheta < 1)$ auf dasselbe hinaus, als ob man überall $\alpha\,(1-\vartheta)$ statt α einsetzt und außerdem zu Φ noch den Faktor $1/(1-\vartheta)$ hinzufügt; man erkennt das sofort, wenn man die dadurch bedingte Änderung der Integrationsgrenzen in x [Gleichung (10)] untersucht. Bei Berücksichtigung der Abschirmung wird also

$$\Phi_0(\eta) \longrightarrow \frac{1}{1-\vartheta}\,\Phi_0\left(\frac{\eta}{(1-\vartheta)^2}\right). \qquad (13')$$

In Fig. 1 und 2, wo wir die Absoluthöhe der experimentellen Werte willkürlich ließen, hatten wir also nur statt α^2 die tatsächlichen Ionisierungsenergien zu nehmen.

Würde man (13') auch auf Bethes exakte Kurve a (Fig. 3) anwenden, so geht diese natürlich in *dem* Bereich in Kurve b über, in dem auch unsere Näherungsformel gültig ist; für größere η erhält man dagegen die strichpunktierte Abweichung.

§ 4. Gesamtzahl der ionisierten Teilchen. Zum Vergleich der theoretischen und experimentellen Absolutwerte müssen wir die *Gesamtzahl* der von einem α-Teilchen auf seinem Wege ausgelösten Elektronen berechnen, da Bothe und Fränz in ihren differentiellen Kurven (ihre Fig. 11 und 12) nur Relativwerte angeben. Die Zahl der von einem α-Teilchen auf dem Wege $\mathrm{d}s$ ausgelösten K-Elektronen ist

$$\mathrm{d}I = 2N\cdot a^2\Phi(E)\,\mathrm{d}s = 2N\Phi(E)a^2\,\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}E}\,\mathrm{d}E, \qquad (17)$$

wo N die Zahl der Atome pro mg, also $2N$ die Zahl der K-Elektronen pro mg der durchlaufenen Materie, $\mathrm{d}s$ der vom α-Teilchen zurückgelegte „Weg", gemessen in mg/cm² ist; der Faktor a^2 (a = Wasserstoffradius) rührt von den Einheiten her. Für Al ist $N = \frac{L}{10^3}\,\frac{1}{A} = 0{,}224\cdot 10^{20}$

(L = Loschmidtzahl, A = Atomgewicht). Zur Berechnung von $\mathrm{d}s/\mathrm{d}E$ bedienten wir uns einer Tabelle von Geiger[1]), die die Reichweite in Al als Funktion der Anfangsgeschwindigkeit v angibt. So findet man schließlich die Gesamtzahl der ausgelösten Elektronen durch graphische Integration von (17) über alle vorkommenden Energien des α-Teilchens:

$$I = \int_{E=0}^{E=4 \cdot 10^5} \mathrm{d}I;$$

$$I \approx 5 \quad \text{für Al und α-Teilchen mit } R_L = 3{,}85\,\text{cm}. \tag{18}$$

Diese Zahl läßt sich mit der von Bothe und Fränz angegebenen vergleichen; sie finden $I_0 = 0{,}056$, und es sieht so aus, als ob der theoretische Wert überhaupt nicht mit dem experimentell gefundenen übereinstimmt. Diese scheinbare Diskrepanz läßt sich jedoch folgendermaßen erklären: Die theoretische Zahl I gibt unmittelbar die Zahl der von einem α-Teilchen in der K-Schale angeregten Atome an, während auf experimentellem Wege nur die von den angeregten Atomen bei ihrer Rückkehr in den Grundzustand ausgesandten K-Lichtquanten gezählt werden. I_0 stimmt aber mit I nur dann überein, wenn man die strahlungslosen Übergänge (Augereffekt) vernachlässigen kann. Diese strahlungslosen Prozesse, die so vor sich gehen, daß die K-Schale von einem Elektron der äußeren Schale aufgefüllt und die dabei überschießende Energie zur Auslösung eines weiteren Atomelektrons in der $LM\ldots$-Schale benutzt wird, entgehen bei den Versuchen von Bothe und Fränz der Beobachtung völlig, denn die bei der Auffüllung der L-Schale etwa ausgesandte Strahlung ist für Al viel zu weich, um noch der Messung zugänglich zu sein, und wäre außerdem schwer von der primär angeregten L-Strahlung zu trennen. Theorie[2]) und Experiment zeigen nun, daß für leichte Atome die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Übergänge die der Aussendung eines K-Lichtquantes bei weitem überwiegt; speziell für Al beträgt, wie wir einer bei Wentzel angegebenen Tabelle durch Extrapolation entnehmen, das Verhältnis dieser Wahrscheinlichkeiten etwa 30 bis 40. Nur eines unter etwa 35 ausgelösten K-Elektronen geht also unter Aussendung einer Linie des K-Spektrums ins Atom zurück. Mit dieser Zahl haben wir das experimentell gefundene I_0 zu multiplizieren, um auf das theoretische I zu kommen. Der so korrigierte I_0-Wert wird etwa $I_0' = 2$, und diese Zahl ist — mehr ist auch nicht zu erwarten — von gleicher Größenordnung wie der theoretische Wert I, Gleichung (18).

[1]) Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXII [2], 188, 1933.

[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 524, 1927; dort auch experimentelle Literatur.

§ 5. Schluß; Zusammenfassung. Wir haben gezeigt, daß die experimentellen Ergebnisse über die Anregung der K-Schale durch α-Teilchen sowohl dem Absolutwert wie dem Verlauf nach recht gut von der Theorie wiedergegeben werden. Für kleine Energien geht die Anregungswahrscheinlichkeit mit der vierten Potenz der Energie der α-Teilchen, ein Po-α-Teilchen löst in Al auf seinem ganzen Weg etwa 1 bis 5 K-Elektronen aus. Es zeigt sich ferner, daß die zur Anregung erforderliche Energie des α-Teilchens *nicht* $E = MZ^2$ ist, wie man aus Energie- und Impulssatz *ohne* Berücksichtigung der *Bindung des Atomelektrons*[1]) schließen könnte, sondern daß die Anregung bereits bei viel geringeren Energien einsetzt und bei $E = MZ^2$ ($\eta = 4$) ihr Maximum hat. Bei verschiedenen Atomen verhalten sich also die Energien maximaler Anregung wie die Quadrate der Ordnungszahlen.

Wünschenswert wäre eine Erweiterung der vorliegenden Experimente, und zwar sowohl Untersuchung der Anregung von K-Strahlung bei schwereren Elementen als auch Anregung durch α-Teilchen höherer Energie bei leichten Elementen (etwa Al); hier sollte das bereits bei Bothe und Fränz, Fig. 16, angedeutete Maximum der Anregungsfunktion untersucht werden. Schließlich wäre es auch nützlich, die Häufigkeit des Augereffektes an leichteren Atomen, als es bisher geschehen ist, nachzuprüfen.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Institut für theoretische Physik der Universität München. Herrn Privatdozent Dr. H. Bethe danke ich herzlich für viele Diskussionen während ihrer Ausführung, ebenso der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Berlin, im September 1933.

[1]) Darauf, daß bei diesen Überlegungen die Eigengeschwindigkeit des Atomelektrons nicht vernachlässigt werden darf, hat zuerst Chr. Gerthsen, ZS. f. Phys. **36**, 540, 1926, hingewiesen.

Eine Neubestimmung der Halbwertszeit des Thoriums.

Von **Hans Fesefeldt** in Tübingen[1]).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Oktober 1933.)

Mit Hilfe eines Zählrohres, das im Proportionalitätsbereich arbeitete, wurde die Zahl der α-Teilchen eines Thorpräparats bekannten Alters ermittelt. In Übereinstimmung mit Geiger und Rutherford, aber im Gegensatz zu anderen Forschern, wurde gefunden, daß 1 g Thor pro Sekunde allseitig $4{,}7 \cdot 10^3$ α-Teilchen emittiert. Das entspricht einer Halbwertszeit des Thoriums von $1{,}3 \cdot 10^{10}$ Jahren.

§ 1. Geiger und Rutherford haben im Jahre 1910 durch Szintillationsbeobachtungen die Zahl der α-Teilchen des Thoriums bestimmt und gefunden, daß 1 g Thor im Gleichgewicht mit allen seinen Strahlern pro Sekunde allseitig $2{,}7 \cdot 10^4$ α-Teilchen aussendet[2]). Das bedeutet, daß 1 g Thorium allein pro Sekunde $Z_{Th} = 4{,}5 \cdot 10^3$ α-Teilchen emittiert. Legt man das Atomgewicht des Thors mit 232,1 und die Loschmidtsche Zahl mit $6{,}06 \cdot 10^{23}$ zugrunde, so errechnet sich daraus eine Zerfallswahrscheinlichkeit von $\lambda_{Th} = 5{,}44 \cdot 10^{-11}\, a^{-1}$, und die Halbwertszeit wird $T_{Th} = 1{,}28 \cdot 10^{10}\, a$. Dabei ist der Szintillationsschirm geeicht unter der Annahme, daß die α-Teilchenzahl des Radiums pro Gramm und Sekunde $3{,}4 \cdot 10^{10}$ beträgt. Berücksichtigt man, daß nach neueren Messungen $Z_{Ra} = 3{,}72 \cdot 10^{10}$ ist, so berechnen sich die Konstanten des Thoriums zu $Z_{Th} = 4{,}9 \cdot 10^3$, $\lambda_{Th} = 5{,}93 \cdot 10^{-11}\, a^{-1}$, $T_{Th} = 1{,}17 \cdot 10^{10}\, a$. In dem Bericht der Internationalen Radium-Standard-Kommission „Die radioaktiven Konstanten nach dem Stand von 1930“ [3]) wird nun der Wert für $T_{Th} = 1{,}8 \cdot 10^{10}\, a$ bevorzugt, der einer vorläufigen Notiz von Kirsch entnommen ist und sich auf α-Teilchenzählung mittels Röhrenelektrometer stützt[4]). Er entspricht einer α-Zahl von $Z_{Th} = 3{,}2 \cdot 10^3$ pro Gramm und Sekunde.

Die Diskrepanz zwischen diesen beiden Werten ist so auffallend — zumal die in derselben Arbeit von Geiger und Rutherford bestimmte Teilchenzahl des Urans neuerdings von Kovarik und Adams jr. einerseits und Lohfert andererseits auf das beste bestätigt wurde[5]) —, daß ich,

---

[1]) Vorgetragen auf der Sitzung der Gauvereine Baden-Pfalz und Württemberg der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Stuttgart am 22. Januar 1933; Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 4, 1933.

[2]) H. Geiger u. E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **20**, 691, 1910.

[3]) Phys. ZS. **32**, 569, 1931.

[4]) G. Kirsch, Phys. ZS. **31**, 1017, 1930.

[5]) A. F. Kovarik u. N. I. Adams jr., Phys. Rev. **40**, 718, 1932; H. Lohfert, Dissertation Tübingen 1933.

einem Vorschlag Professor Geigers folgend, eine Neubestimmung der Halbwertszeit des Thoriums durch Zählung von α-Teilchen unternommen habe.

§ 2. Das Ausgangsmaterial. Als Ausgangsmaterial stand mir ein Thornitratpräparat von Herrn Dipl.-Ing. Swinne zur Verfügung, das als besonders rein galt und am 2. Mai 1916 aus Monazitsand abgetrennt war. Bei einem im Gleichgewicht befindlichen Thorpräparat würde die Zahl der α-Teilchen des Thors selbst ein Sechstel der Gesamtteilchen ausmachen. Das am 2. Mai 1916 abgeschiedene Präparat war aber noch nicht vollständig im Gleichgewicht. Die Rechnung ergibt, daß im Juni 1932, zur Zeit der endgültigen Messungen, 21,3% aller α-Teilchen dem Thor selbst zuzuschreiben sind.

Da Monazitsand praktisch frei von Uran ist[1]), kann das benutzte Thornitrat auch nicht das Folgeprodukt des Urans, das Thorisotop Ionium enthalten. Anwesenheit von Ionium würde ein zu großes Z_{Th} und somit eine zu kleine Halbwertszeit des Thoriums vortäuschen (vgl. auch §§ 5 und 6).

§ 3. Die Zählungen erfolgten mittels eines in Fig. 1 dargestellten Zählrohres, das im Proportionalitätsbereich arbeitete[2]). Die Stromstöße wurden durch einen Verstärker auf ein Zählwerk übertragen, dem zur Kontrolle ein Lautsprecher parallel geschaltet war. Ein starkes Radiumpräparat neben dem Zählrohr ergab keine Erhöhung der Teilchenzahl, so daß nur α-Strahlen, nicht β-Strahlen gezählt wurden. Der Nulleffekt sorgfältig präparierter Zählrohre dieser Bauart betrug etwa 25 Impulse pro Stunde und war praktisch konstant.

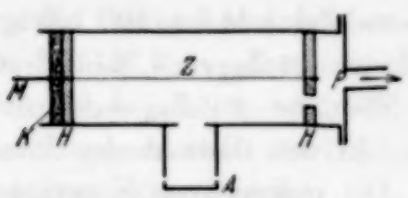

Fig. 1. Das benutzte Zählrohr.
A = Ansatz mit Präparat,
H = Hartgummi,
P = Pumpenansatz,
Z = Zähldraht,
M = zum Verstärker,
K = Kittmasse.

Das Präparat befand sich in einem seitlichen Ansatz auf einer Glasunterlage. Der Raumwinkel, unter dem das Präparat in das Zählrohr strahlte, wurde graphisch ermittelt. Er betrug beim Zählrohr I 0,0090 der Einheitskugel, beim Zählrohr II 0,0051 der Einheitskugel. Rechnungen in der Art, wie sie Kovarik und Adams jr. für ihre Anordnungen brachten[3]), ergaben dieselben Werte. Immerhin wird der Fehler der Raumwinkel-

[1]) Vgl. z. B. Meyer-Schweidler, 2. Aufl., S. 493.
[2]) Vgl. Handb. d. Phys., 2. Aufl., **22** [2], S. 162.
[3]) l. c.

bestimmung $\pm 3\%$ betragen und daher größer sein als statistische und Wägungsfehler. Vergleiche dazu § 5.

§ 4. Die Herstellung der Präparate. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, statt des Thornitrates Thoroxyd zur Messung zu benutzen. Das Thornitrat wurde in einem Porzellantiegel in der Gebläseflamme scharf geglüht, bis alles Kristallwasser und alle Stickoxyde entwichen waren und es sich nicht mehr blähte. Es war schneeweiß. Von diesem feinkörnigen Thoroxyd wurden nun kleine Mengen auf die als Unterlage dienende Glasplatte gebracht und mit destilliertem Wasser, Alkohol, Äther oder deren Gemischen aufgeschwemmt und gewogen. Die für die Messung benutzten Präparate erschienen sowohl in Durchsicht als auch in Reflexion homogen. Besonderes Augenmerk wurde darauf gerichtet, daß der Rand der Präparate nicht dicker war als die Mitte, was erst nach eingehenden Vorversuchen gelang. Die Verwendung von Thornitrat statt Thoroxyd erwies sich wegen der Hygroskopizität des Materials und wegen der Randpartien als unzweckmäßig.

Für exakte Messungen ist es von Wichtigkeit, daß keine Emanation in das Zählrohr treten kann. An sich ist die Emanierfähigkeit von Thoroxyd sehr gering. Trotzdem beobachtet man bei längeren Zählungen eine von der Versuchsdauer abhängige Erhöhung des Nulleffektes, deren Abklingen darauf schließen läßt, daß es sich um die α-Wirkung des aktiven Niederschlages der Thoremanation handelt. Es mußte daher das Präparat mit einer dünnen Celluloidfolie überzogen werden, die man in bekannter Weise erhält, wenn man einige Tropfen einer Lösung von Celluloid in Amylacetat sich auf Wasser ausbreiten läßt[1]). Die Dicke der in feuchtem Zustand über das Präparat gebrachten Folie erkennt man an den Interferenzfarben. Gleichzeitig hat man eine weitere Möglichkeit, die Homogenität der Thoroxydschicht zu prüfen, da sich etwaige gröbere hervorstehende Körner an der Reflexion der Folie erkennen lassen.

Nachdem die Präparate so abgedeckt waren, bewirkten sie keine Erhöhung des Nulleffektes nach dem Entfernen, selbst wenn sie über mehrere Wochen unter Zählspannung im Zählrohr waren. Die für die Berechnung der Halbwertszeit gewonnenen Zählreihen stützen sich also nur auf Beobachtungen, bei denen ein Austritt der Emanation aus dem Präparat und damit eine Verseuchung des Zählrohres zuverlässig ausgeschlossen war.

§ 5. Meßergebnisse. Die Fig. 2 zeigt die α-Aktivität von acht Präparaten verschiedener Stärke in zwei Zählrohren mit verschiedenen Raum-

[1]) W. Trenktrog, Dissertation Kiel 1923; vgl. auch Müller-Pouillet IV, **3**. 30.

winkeln, wobei der Nulleffekt schon abgezogen ist. Die Geraden gehen ungezwungen durch den Koordinatenanfangspunkt. Aus Fig. 3 sind die Meßbedingungen ersichtlich. Auf der Abszisse ist die Spannung aufgetragen, bei der gezählt wurde, auf der Ordinate sind Gewicht des Präparats und Zahl der α-Teilchen pro Minute angegeben. Man ersieht, daß durchgängig der konstante Zählbereich erreicht war. Dieser Bereich, in dem also quantitativ gezählt wird, betrug bei dem benutzten Druck von 150 mm Hg etwa 100 Volt. Die Messungen II der Fig. 2 beanspruchen nicht dieselbe statistische Ge-

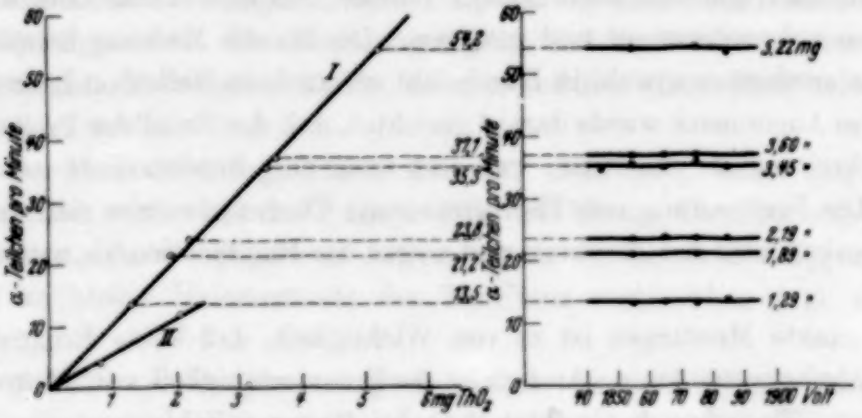

Fig. 2. α-Aktivität von Thoriumoxyd bekannten Alters für zwei verschiedene Raumwinkel.

Fig. 3. α-Aktivität verschiedener Thorpräparate in Abhängigkeit von der Spannung. Druck = 150 mm Hg.

nauigkeit wie die Messungen I, weil wegen des kleineren Raumwinkels weniger Teilchen gezählt wurden. Sie sind insofern von Wichtigkeit, als sie zeigen, daß das Versuchsresultat durch geometrische Verhältnisse der Zählrohre nicht merklich beeinflußt wurde. Der geradlinige Verlauf der Kurven in Fig. 2 beweist andererseits, daß die gemessene Teilchenzahl nicht zu klein und eine Absorption der α-Strahlen in der Schicht der Beobachtung entgangen ist. Bei α-satten Schichten würden die Geraden der Fig. 2 bei stärkeren Präparaten nach der Abszisse zu abbiegen.

Auf Grund der Meßreihe I findet man, daß 1 mg Thoroxyd beim Raumwinkel 0,0090 der Einheitskugel 10,42 α-Teilchen pro Minute emittiert. Berücksichtigt man, daß das Präparat noch nicht vollständig im Gleichgewicht ist, daß also statt 16,7% 21,3% der α-Strahlen dem Thor zuzuschreiben sind, so errechnet sich pro Gramm Thor und pro Sekunde eine α-Teilchenzahl von $4{,}7 \cdot 10^3$. Gezählt wurden 64000 Teilchen. Der statistische Fehler beträgt $\pm$ 0,4%.

Die Auswertung der Meßreihe II führt zu $4{,}8 \cdot 10^3$ α-Teilchen pro Gramm Thor und Sekunde. Bei dieser Versuchsreihe wurden nur 7000 α-Teilchen gezählt.

Was den möglichen Fehler anbetrifft, so fällt die Unsicherheit der Raumwinkelbestimmung mit $\pm 3\%$ am stärksten ins Gewicht. Statistische und Wägungsfehler sind größenordnungsmäßig kleiner. Außerdem war die Teilchenfolge beim Zählen so langsam, daß der Zählung selbst vollstes Vertrauen geschenkt werden muß. In diesem Sinne sprechen ja auch die Proportionalität der Teilchenzahl mit der Gewichtsmenge (Fig. 2) und die Unabhängigkeit von der Zählspannung (Fig. 3). Der Nulleffekt wurde vor und nach jeder Zählreihe als konstant gemessen. Eine Verseuchung des Zählrohres war daher ausgeschlossen, wie in § 4 bereits betont. Hatte sich, was gelegentlich vorkam, das Häutchen vom Präparat gelöst, so merkte man das sehr bald an einer höheren Teilchenzahl. Solche Messungen sind nicht berücksichtigt worden.

§ 6. Messung des Anstiegs der α-Aktivität aus Thor und Radiothor. Es liegt nun der Gedanke nahe, das Versuchsresultat an Thorpräparaten zu kontrollieren, bei denen der Anteil der α-Strahlen des Thors an der Gesamtaktivität ein anderer ist als bei den bisher beschriebenen Versuchen. Ich habe daher an dem 16 Jahre alten Thornitrat durch wiederholte Fällungen mit Ammoniak während mehrerer Tage die Isotopen Thor und Radiothor von den anderen α-Strahlern der Thorfamilie getrennt, bis der beim Thor verbleibende β-Strahler ThB ($T_{\mathrm{Th\,B}} = 10{,}6\,\mathrm{h}$) mit seinen folgenden C-Produkten abgeklungen war. Das so hergestellte Präparat wurde wieder als Oxyd gemessen. Es besteht zunächst nur aus Thor und Radiothor; und zwar entfallen 57,6% der emittierten α-Strahlen auf das Thor, 42,4% auf das Radiothor. Daß die beiden Isotopen nicht gleichen Anteil an der α-Aktivität haben, rührt von dem mangelnden Gleichgewicht her.

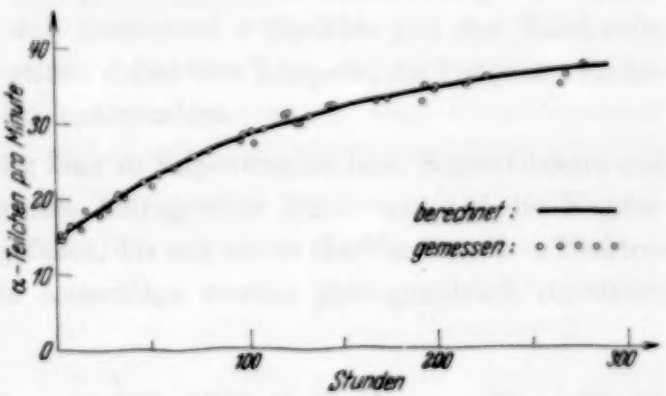

Fig. 4. Anstieg der α-Aktivität eines Thorpräparats.

Das Resultat der Messungen dieser Thorpräparate zeigt Fig. 4. Die ausgezogene Kurve stellt den berechneten Anstieg der α-Aktivität aus Radiothor dar, der dem Thor X und seinen Folgeprodukten zuzuschreiben ist. Die Meßpunkte sind durch Kreise eingezeichnet. Sie stimmen innerhalb des statistischen Fehlers gut mit den Erwartungen überein. Ich habe drei solcher Anstiegsmessungen ausgeführt, die zu denselben Ergebnissen führten.

Die Kurve ist das Beispiel für ein 3,4 mg starkes Präparat, das zur Zeit $t = 0$ 13 α-Teilchen pro Minute gibt. Für den Raumwinkel 0,0090 und einen Anteil des Thors an der Gesamtstrahlung von 57,6% errechnet sich wiederum dieselbe Zahl der α-Teilchen pro Gramm Thor und Sekunde, nämlich $Z_{Th} = 4{,}7 \cdot 10^3$. Dieser Zahl kommt jedoch nicht derselbe Grad von Genauigkeit zu wie den Ergebnissen des § 5.

§ 7. *Ergebnis.* Auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen wird die Zahl der von 1 g Thorium pro Sekunde emittierten α-Strahlen angegeben zu $Z_{Th} = 4{,}7 \cdot 10^3$ pro Gramm und pro Sekunde. Der Fehler wird auf $\pm 3\%$ geschätzt. Daraus folgt $\lambda_{Th} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}\, a^{-1}$ und $T_{Th} = 1{,}3 \cdot 10^{10}\, a$.

Wie man sieht, stimmen die Werte mit den Szintillationsbeobachtungen von Geiger und Rutherford innerhalb der Fehlergrenzen überein, jedoch ist der Meßfehler bei den elektrischen Methoden merklich kleiner.

Es ist mir zum Schluß eine angenehme Pflicht, Herrn Professor H. Geiger für sein förderndes Interesse und seine Ratschläge herzlich zu danken. Ein Teil der benutzten Apparatur stammt aus Mitteln, die Herrn Professor Geiger von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurden.

Tübingen, Physikalisches Institut der Universität.

Ein Beitrag zur Frage der Radioaktivität des Zinks.

Von **Hans Fesefeldt** in Tübingen.

(Eingegangen am 6. Oktober 1933.)

Es sollte versucht werden, über die Natur der von Ziegert an Zinkrückständen beobachteten kurzreichweitigen α-Strahlung Näheres auszusagen. Es zeigte sich jedoch, daß bei dem benutzten Handelszink der Effekt zum mindesten eine Zehnerpotenz kleiner, wenn nicht überhaupt fraglich ist.

§ 1. Vorbemerkungen. Vor einigen Jahren beobachtete Ziegert[1]) bei Messungen der von einem einzelnen α-Teilchen erzeugten Ionenmengen an Zinkrückständen drei Gruppen von α-Strahlen mit den Ionenzahlen $k = 42000$, 69000 und 101000, deren Reichweiten nach der Geigerschen Beziehung $k = 6{,}25 \cdot 10^4 \cdot R^{2/3}$ sich zu 0,55, 1,15 und 2,05 cm bei NDT berechnen. Außer den älteren Reichweitemessungen von Foch und Friedmann[2]) liegen neuere Beobachtungen von Joly sowie Iimori und Yoshimura[3]) über Ringhalbmesser von pleochroitischen Höfen in Mineralien vor, die ebenfalls auf Reichweiten kleiner als 2 cm deuten. Schließlich fanden kürzlich v. Hevesy und Mitarbeiter[4]) bei der Entdeckung der Radioaktivität des Samariums, daß Samarium α-Strahlen mit der Reichweite von 1,13 cm aussendet. Es schien daher von Interesse, die Frage der Radioaktivität des Zinks näher zu untersuchen.

Ziegert löste 10 bis 15 g Zink in Salpetersäure bzw. Schwefelsäure und stäubte den wenige Milligramm betragenden Rückstand auf die Kupferhohlkugel eines Ionisationsgefäßes, das mit einem Hoffmannschen Elektrometer verbunden war. Die Ausschläge wurden photographisch registriert

---

[1]) H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928; G. Hoffmann, Phys. ZS. **28**, 729, 1927.

[2]) A. Foch, Le Radium **8**, 103, 1911; F. Friedmann, Wien. Ber. **120**, 1361, 1911.

[3]) J. Joly, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 682, 1923; Naturwissensch. **12**, 698, 1924; S. Iimori u. J. Yoshimura, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **5**, 11, 1926.

[4]) G. v. Hevesy, M. Pahl u. R. Hosemann, ZS. f. Phys. **83**, 43, 1933.

und mit einer Meßmaschine sehr sorgfältig ausgewertet. Die Hoffmannsche Methode hat den Vorzug, daß die α-Strahlen verschiedener Herkunft bei der Auswertung der Messungen nebeneinander in Erscheinung treten, so daß nach jeder Meßreihe quantitative Angaben über radioaktive Verunreinigungen gemacht werden können. Der Nachteil des Verfahrens ist jedoch der, daß das Instrument eine gewisse Schwingungs- bzw. Einstellungsdauer braucht, und daß infolgedessen die Anzahl der Impulse, die pro Stunde gezählt werden können, begrenzt ist.

Es lag daher der Gedanke nahe, Zinkrückstände mit dem Geigerschen Zählrohr zu untersuchen. Handelt es sich, wie in diesem Falle, um sehr schwache Aktivitäten, so werden die zu untersuchenden Substanzen auf einer Metallunterlage in das Zählrohr gebracht. Bei Beachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln lassen sich so noch 10^{-13} g Radium leicht nachweisen.

§ 2. Das Ausgangsmaterial. Es wurden je 1 kg Zink (Merck, reinst, grobes Pulver, Herstellungsnummern 918696 und 3029518) in Salzsäure bzw. Salpetersäure bzw. Schwefelsäure gelöst und der je etwa 100 mg betragende Rückstand abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Material werde mit I, II und III bezeichnet. 10 bis 30 mg der fein gepulverten Substanz (entsprechend also 100 bis 300 g gelöstes Zink) wurden auf Metallunterlagen von 8 bis 15 cm^2 Oberfläche mit etwas Äther gleichmäßig verteilt und in das Zählrohr gebracht.

§ 3. Die Versuchsanordnung. Druck und Spannung wurden so gewählt, daß das Zählrohr nur auf α-Teilchen ansprach, eine Anordnung, die bereits von Geiger und Rutherford[1]) angewandt worden war. Die Stromstöße wurden mit einem 5 Röhren-Verstärker auf ein mechanisches Zählwerk übertragen, dem ein Lautsprecher parallel geschaltet ist. Die Ausschaltung der β- und γ-Strahlen war dabei eine vollständige. Selbst wenn man ein starkes Radiumpräparat neben das Proportionalitätszählrohr legte, hörte man im Lautsprecher nur ein kontinuierliches Geräusch, ohne daß das Zählwerk darauf ansprach.

Die nach Ziegert zu erwartende Zahl von α-Strahlen läßt sich aus seinen Angaben leicht berechnen. Er beobachtet pro Gramm gelöstes Zink in der Stunde etwa 0,3 Teilchen. Daraus folgt, daß in dem Zählrohr bei Verwendung eines Rückstandes von 10 mg (entsprechend also etwa 100 g Zink) mindestens rund 30 Teilchen pro Stunde zu erwarten wären. Diese

[1]) H. Geiger u. E. Rutherford, Phil. Mag. **24**, 618, 1912; vgl. auch Handb. d. Phys. 2. Aufl. XXII [2], S. 162, sowie die vorstehende Arbeit.

Zahl wird aber durch die von Ziegert beobachtete Beimengung radioaktiver Elemente (vgl. die Tabelle 10 der zitierten Arbeit) beträchtlich vergrößert.

§ 4. Die Meßergebnisse. Der Nulleffekt der benutzten Zählrohre war klein; er schwankte zwischen 12 und 16 Teilchen pro Stunde. Zählrohre mit größerem Nulleffekt wurden bei der vorliegenden Untersuchung nicht benutzt. Nimmt man die Zahl der von 1 g Uran pro Sekunde ausgesandten α-Teilchen zu $2{,}4 \cdot 10^4$ an, so sollten $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ g Uran 22 Teilchen pro Stunde ergeben, wovon elf pro Stunde im Zählrohr registriert werden und auch bei verhältnismäßig kurzer Zähldauer leicht nachzuweisen sein müßten. Probezählungen mit definierten eingedampften Uranlösungen ergaben innerhalb 10% die nach Geiger und Rutherford[1]) bzw. neuerdings Kovarik und Adams jr.[2]) zu erwartende Zahl von α-Teilchen.

Im folgenden seien von 17 Versuchen drei Meßreihen als Beispiele mit Zahlen belegt:

A. Material: 20 mg Rückstand III aus Schwefelsäure, gewonnen aus etwa 200 g Zink.

Leerversuch:	130	Teilchen in	9	Stunden	= 14,5	pro	Stunde
20 mg III:	270	„ „	11	„	= 24,5	„	„
Leerversuch:	130	„ „	9	„	= 14,5	„	„

Ergebnis: 200 g Zink (Schwefelsäure) ergeben 10 Teilchen pro Stunde.

B. Material: 17,5 mg Rückstand III aus Schwefelsäure, gewonnen aus etwa 190 g Zink.

Leerversuch:	322	Teilchen in	24	Stunden	= 13,4	pro	Stunde
17,5 mg III:	702	„ „	30	„	= 23,2	„	„
Leerversuch:	240	„ „	18	„	= 13,3	„	„

Ergebnis: 190 g Zink (Schwefelsäure) ergeben 9,8 Teilchen pro Stunde.

C. Material: 26,5 mg Rückstand II aus Salpetersäure, gewonnen aus etwa 250 g Zink.

Leerversuch:	280	Teilchen in	19	Stunden	= 14,7	pro	Stunde
26,5 mg II:	362	„ „	20	„	= 18,1	„	„
Leerversuch:	146	„ „	10	„	= 14,6	„	„

Ergebnis: 250 g Zink (Salpetersäure) ergeben 3,4 Teilchen pro Stunde.

Die bei den obigen Beispielen beobachtete Erhöhung der Teilchenzahl beträgt im Falle A und B 0,05; im Falle C 0,01 Teilchen pro Stunde und pro Gramm gelöstes Zink. Sie tritt auch bei den hier nicht wiedergegebenen

---

[1]) H. Geiger u. E. Rutherford, Phil. Mag. **20**, 691, 1910.
[2]) A. F. Kovarik u. N. I. Adams jr., Phys. Rev. **40**, 718, 1932.

Versuchsreihen auf und bewegt sich in denselben Grenzen. Der mit dem Zählrohr beobachtete Zinkeffekt ist also mindestens eine Zehnerpotenz kleiner als man es nach den Beobachtungen Ziegerts erwarten sollte. Auch die sonstigen radioaktiven Verunreinigungen, auf die die beobachtete Aktivität wohl sicher zurückgeführt werden muß, deuten darauf, daß wir eine radioaktiv besonders reine Zinkart herausgegriffen haben, die die neuen Stoffe nicht enthält.

Ein Teil der benutzten Apparate stammt aus Mitteln, die Herrn Professor Geiger von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurden.

Es ist mir zum Schluß eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Geiger für mannigfaltige Unterstützung herzlichst zu danken.

Tübingen, Physikalisches Institut der Universität.

Lichtelektrische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit an einer mit atomarem Barium bedeckten Nickeloberfläche.

Von **R. Suhrmann** und **R. Deponte** in Breslau.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1933.)

Es wird die lichtelektrische Gesamtemission i_p in Abhängigkeit von der Temperatur T des Lichtstrahlers bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ und verschieden dichter Besetzung Θ mit Bariumatomen ermittelt und hieraus das jeweilige Elektronenaustrittspotential $\psi\,(\Theta, \vartheta)$ und die Mengenkonstante M nach der Beziehung $i_p = M \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{e_0}{kT} \cdot \psi(\Theta, \vartheta)}$ berechnet. — Um die Messung trotz der bei höheren Temperaturen überlagerten Glühelektronenemission in dem Temperaturintervall von 20 bis 500° C durchführen zu können, wurde mit Wechsellicht bestrahlt, die entstehende Wechselspannung verstärkt und zur Bestimmung des Photostromes eine Nullmethode benutzt unter Verwendung einer parallel geschalteten und abwechselnd belichteten Vergleichsphotozelle und einer zweiten meßbar veränderlichen Lichtquelle. — Die ermittelten ψ-Werte nehmen bei *atomarer* Besetzung von etwa 100° C an linear mit der Kathodentemperatur zu; ihr Temperaturkoeffizient beträgt je nach der Besetzungsdichte $1 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ Volt/Grad; er ist in dem untersuchten Besetzungsintervall um so größer, je geringer die Besetzung mit Bariumatomen. Die *kompakte* Bariumschicht zeigt keine merkliche Temperaturabhängigkeit des Austrittspotentials. Die Mengenkonstante M ist für dieselbe Besetzung unabhängig von der Temperatur und ändert sich mit der Besetzung nur wenig. — Die Messungen bestätigen die zu Erklärung der Abweichungen der Mengenkonstanten A bei der Glühelektronenemission von der universellen Konstanten $A_0 = 60{,}2$ Amp./cm² Grad² herangezogene Annahme der linearen Temperaturabhängigkeit des Austrittspotentials, die mit Hilfe von Glühelektronenmessungen auf direktem Wege *nicht* geprüft werden kann. Der aus den Abweichungen der Konstanten A bei thorierten Wolframkathoden berechnete Temperaturkoeffizient des Elektronenaustrittspotentials stimmt mit dem von uns an Barium-Nickelkathoden direkt ermittelten in der Größenordnung überein.

1. *Problemstellung.*

In der Richardsonschen Gleichung

$$i = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{e_0}{kT} \cdot \psi}, \qquad (1)$$

welche die Abhängigkeit des Glühelektronenstromes i von der Temperatur T der Kathode wiedergibt, bedeutet ψ das Austrittspotential ($e_0 \cdot \psi$ die Elektronenaustrittsarbeit) und A eine universelle Konstante von

$$A_0 = 60{,}2 \text{ Amp./cm}^2 \text{ Grad}^2.$$

Während man bei einer Anzahl reiner Metalloberflächen $A = A_0$ gefunden hat[1]), erhielt man bei mit Fremdatomen besetzten Oberflächen hiervon stark abweichende Werte. So fanden z. B. S. Dushman und J. W. Ewald[2]) bei mit Thorium bedeckten Wolframdrähten für 95% Bedeckung $A = 1{,}50$ Amp./cm² Grad² (monoatomare Besetzung = 100%), für 25% Bedeckung $A = 15{,}8$ Amp./cm² Grad²; A war also kleiner als A_0 und änderte sich bei diesen Versuchen um eine Zehnerpotenz, wenn die Besetzung der Wolframoberfläche im Verhältnis 4 : 1 abnahm.

W. Schottky und H. Rothe[3]) erklären die Abweichungen der A-Werte von A_0 durch die Annahme einer linearen Temperaturabhängigkeit der Änderung des Austrittspotentials ψ des Wolframs durch die adsorbierten Thoriumdipole. Sie setzen also nicht $\psi(\Theta)$ gleich $\psi + \alpha\Theta$, wenn Θ die Stärke der Bedeckung bedeutet, sondern

$$\psi(\Theta, \vartheta) = \psi + \Theta(\alpha_0 + \beta\vartheta), \tag{2}$$

wobei ϑ die Kathodentemperatur darstellt.

Dieser Ausdruck in Gleichung (1) eingesetzt, ergibt nämlich [bei $A = A_0$ und $\psi \equiv \psi(\Theta, \vartheta)$]

$$i = A_0 \cdot e^{-\frac{e_0}{k} \cdot \Theta\beta} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{e_0}{kT} \cdot (\psi + \alpha_0 \Theta)}, \tag{3}$$

da für Glühelektronen $\vartheta \equiv T$ ist, so daß die Mengenkonstante

$$A = A_0 \cdot e^{-\frac{e_0}{k} \cdot \Theta\beta} \tag{3a}$$

nunmehr eine Funktion von Θ wird.

Bei positivem β ist offenbar

$$A_0 \cdot e^{-\frac{e_0}{k} \cdot \Theta\beta} < A_0.$$

Die niedrigen A-Werte bei thorierten Wolframkathoden wären somit auf Grund des Ansatzes (2) durch einen positiven Temperaturkoeffizienten des Austrittspotentials

$$\frac{\mathrm{d}\,\psi(\Theta, \vartheta)}{\mathrm{d}\,\vartheta} = \Theta\beta \tag{4}$$

---

[1]) C. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. **20**, 300, 1922; S. Dushman, ebenda **21**, 623, 1923; S. Dushman, H. N. Rowe, J. Ewald, C. A. Kidner, ebenda **25**, 338, 1925; C. Zwikker, Proc. Amsterdam **29**, 792, 1926; Phys. ZS. **30**, 578, 1929; A. Goetz, ZS. f. Phys. **43**, 531, 1927; M. J. Martin, Phys. Rev. **33**, 991, 1929.

[2]) S. Dushman u. J. W. Ewald, Phys. Rev. **29**, 857, 1927; vgl. ferner K. H. Kingdon, ebenda **24**, 510, 1924.

[3]) Handb. d. Experimentalphysik **13**, 2. Teil, S. 164.

zu erklären, wobei der experimentellen Erfahrung entsprechend angenommen wird, daß das Austrittspotential ψ des reinen Trägermetalls in dem betreffenden Temperaturintervall nicht merklich von der Kathodentemperatur ϑ abhängt.

Die Richtigkeit des Ansatzes (2) kann naturgemäß nicht mit Hilfe von Glühelektronenmessungen geprüft werden, denn diese ergeben wegen Gleichung (3) stets $\psi + \alpha_0 \Theta$ und nicht $\psi(\Theta, \vartheta)$. Dagegen ist es möglich, ψ als Funktion der Kathodentemperatur auf lichtelektrischem Wege zu messen.

Für Photoelektronen gilt nämlich ebenfalls die Beziehung[1])

$$i_p = M \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT} \cdot \psi(\Theta, \vartheta)}, \tag{5}$$

in der i_p den Gesamtphotostrom bedeutet, der an der Kathode der Temperatur ϑ und der Besetzung Θ ausgelöst wird, wenn man die Strahlung eines schwarzen Körpers der Temperatur T auf die Kathode auftreffen läßt; M ist von A bzw. A_0 verschieden und im allgemeinen nur im relativen Maße zu ermitteln[2]). Da ϑ in Gleichung (5) *nicht*, wie bei der Glühelektronenemission mit T identisch ist, erhält man nun tatsächlich, wenn man i_p in Abhängigkeit von T bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ mißt das Austrittspotential $\psi(\Theta, \vartheta)$ in Abhängigkeit von der Kathodentemperatur und kann also auch prüfen, ob Gleichung (2) zu Recht besteht.

In der Ermittlung dieses Zusammenhanges mit Hilfe des Gesamtphotostromes bestand die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

2. Versuchsanordnung und Versuchsergebnisse.

a) Versuchsmethode. Als Kathode diente ein mit Barium in atomarer Verteilung bedeckter Nickelzylinder, der auf verschiedene Temperaturen ϑ zwischen 20 und 600° C gebracht werden konnte. Die Besetzung Θ wurde durch Abdampfen von Barium bei höherer Temperatur variiert.

Die Belichtung erfolgte mit einer Wolframbandlampe in Spezialausführung mit Quarzfenster der Firma Osram. Um eine gleichmäßige Temperatur der auffallenden Strahlung zu gewährleisten, wurde nur der mittlere Teil des Wolframbandes auf die Kathode abgebildet und dessen

---

[1]) O. W. Richardson, Phil. Mag. **23**, 594, 1912; weitere Literatur in Simon-Suhrmann, Lichtelektrische Zellen, S. 15 u. 16. Berlin, Springer, 1932.

[2]) Der Exponent von T war in den Fällen, in denen man ihn ermitteln konnte, ein wenig von 2 verschieden; der Wert von ψ wird hierdurch jedoch nicht ausschlaggebend beeinflußt; Näheres vgl. R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **54**, 99, 1929.

wahre Temperatur T in Rechnung gestellt. Wie nämlich A. Becker zeigte[1]), ist es nicht nötig, als Lichtquelle einen schwarzen Körper zu verwenden, da sich der Einfluß der optischen Eigenschaften des Strahlers und der Kathode, die ja auch keinen schwarzen Körper darstellt, weitgehend heraushebt.

Um die Messung der Photoelektronenströme trotz der bei höheren Temperaturen überlagerten um mehrere Zehnerpotenzen höheren Glühelektronenemission in dem in Betracht kommenden Temperaturintervall zu ermöglichen, wurde mit Wechsellicht bestrahlt, die entstehende Wechselspannung verstärkt und i_p in Abhängigkeit von T bei gegebenem ϑ mit

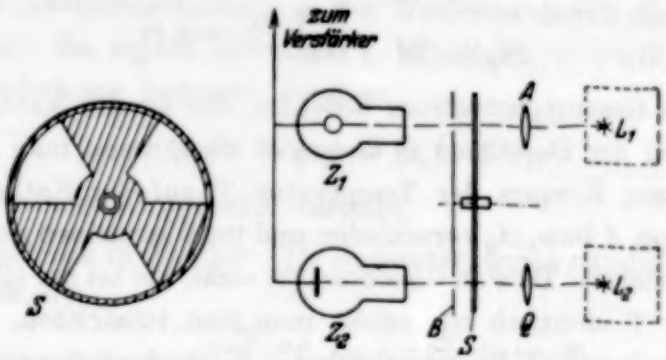

Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung.

Hilfe einer Nullmethode unter Verwendung einer Vergleichsphotozelle und einer zweiten Lichtquelle bestimmt. Die schematische Versuchsanordnung gibt Fig. 1 wieder. L_1 ist die Wolframbandlampe, deren Licht durch einen Quarz-Steinsalzachromaten A und eine rotierende, in Sektoren eingeteilte Scheibe S hindurch in die Versuchszelle Z_1 fällt. L_2 ist eine einfache 16 Volt-Glühlampe, deren Strahlung durch eine Linse Q und die Sektorscheibe S hindurch auf die Kathode der Vergleichszelle Z_2, einer quarzisolierten Kalium-Vakuumzelle[2]), gelangt. B ist eine Blende.

Die Kathoden beider Zellen sind parallel geschaltet und mit einem Hochohmwiderstand von $2{,}4 \cdot 10^8\,\Omega$ und einem Wechselstromverstärker verbunden. Die Ausschnitte der Sektorscheibe S sind, wie Fig. 1 zeigt, so angeordnet, daß Z_2 verdunkelt ist, wenn Z_1 belichtet wird und umgekehrt. Wird die Belichtung von Z_2 derart reguliert, daß in Z_2 der gleiche Photostrom fließt wie in Z_1, so tritt also keine Wechselspannung am Hochohmwiderstand auf.

---

[1]) A. Becker, Ann. d. Phys. **78**, 83, 1925.
[2]) Vgl. Simon-Suhrmann, l. c., S. 277.

Die Messung ging demnach wie folgt vor sich: Bei konstantgehaltener Kathodentemperatur ϑ wurde die Temperatur T von L_1 in bekannter Weise variiert und jedesmal die Belastung von L_2 derart verändert, daß der von dem Verstärker angezeigte Wechselstrom verschwand. Da L_2 und Z_2 auf Photoströme geeicht waren, erhielt man aus den Angaben eines die jeweilige Klemmspannung von L_2 anzeigenden Präzisionsvoltmeters den in Z_2 bzw. Z_1 fließenden Photostrom. Eine Eichung des Verstärkers erübrigte sich hierdurch.

Die Eichung der Vergleichszelle Z_2 und der Lampe L_2 auf Photoströme erfolgte vor jeder Meßreihe mit Hilfe eines geeichten Fadenelektrometers

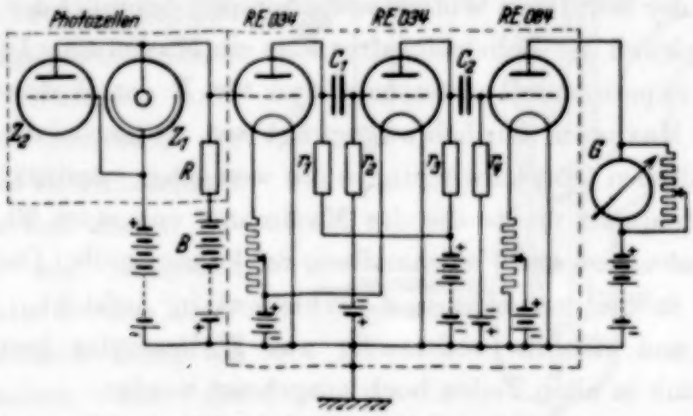

Fig. 2. Schema der Verstärkeranordnung.

und einer bekannten Kapazität. Zur Eichung der Bandlampe L_1 auf Temperaturen diente ein geeichtes Glühfadenpyrometer von Siemens und Halske[1]).

Den verwendeten Verstärker zeigt Fig. 2, in der Z_1 und Z_2 wiederum die beiden Photozellen und R den Hochohmwiderstand von $2{,}4 \cdot 10^8\,\Omega$ darstellt. Die erste Röhre wurde zum Zwecke der besseren Isolation entsockelt und an den Einschmelzstellen mit Paraffin vergossen. Die Widerstände r_1 und r_3 haben 1 Meg-Ω, r_2 und r_4 5 Meg-Ω, die Kapazitäten C_1 und C_2 betragen je 5000 cm.

Durch den bei höheren Temperaturen einsetzenden Glühelektronenstrom in der Versuchszelle entstand am Widerstand R ein beträchtlicher Gleichspannungsabfall, der durch die veränderliche Spannung B kompensiert werden mußte. Auf diese Weise wurde erreicht, daß der Arbeitspunkt der ersten Röhre erhalten blieb und sich die Anodenspannung der Photozellen nicht änderte.

[1]) Für die leihweise Überlassung dieses Instrumentes sind wir Herrn Privatdozent Dr. F. Ebert, Breslau, zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

Im Ausgang des zweistufigen Verstärkers[1]) ist eine Gleichrichterröhre kapazitiv angeschlossen; der verstärkte und gleichgerichtete Wechselstrom wird von einem mit einem variablen Nebenschluß versehenen Türmcheninstrument G von 10^{-7} Amp./Skt. angezeigt.

Zur Vermeidung von Störungen waren Verstärker, Photozellen und Zuleitungen sorgfältig elektrostatisch geschützt.

Der rotierende Sektor S wurde durch einen Gleichstromnebenschlußmotor angetrieben, dessen Tourenzahl weitgehend variiert werden konnte. In seinem Stromkreis befand sich eine Siebkette aus Drossel und Kondensator zur Beseitigung von Störungen.

Infolge der benutzten Widerstandskopplung durchlief der Verstärkungsgrad als Funktion der Belichtungsfrequenz ein Maximum. Diese Abhängigkeit wurde experimentell untersucht und für R der Widerstand gewählt, bei dem das Maximum deutlich ausgeprägt war, da hierbei die in der Stromkurve enthaltenen Oberschwingungen am wenigsten verstärkt werden. Als Belichtungsfrequenz diente die des Maximums von etwa 30 pro Sekunde.

b) Konstruktion und Vorbehandlung der Versuchszelle. Die Versuchszelle zeigt Fig. 3 in Seitenansicht und verkleinert in Aufsicht. Sie war ohne Kittstellen und Schliffe vollständig aus Wolframglas hergestellt[2]) und konnte deshalb in allen Teilen hoch ausgeheizt werden.

In dem oberen Ansatzrohr R_1 befindet sich der Kathodenfuß, der in der Mitte ein Quarz-Glasverbindungsrohr mit Quarzisolation q trägt. An dieses Rohr ist die zylinderförmige Kathode K von 8 mm Außendurchmesser und 20 mm Höhe aus 1 mm starkem vakuumgeschmolzenem Nickelblech mittels einer Schelle aus ebenfalls vakuumgeschmolzenem dünnen Nickelblech befestigt. Der Kathodenzylinder kann mit Hilfe einer Wolframwendel W indirekt bis zu heller Rotglut geheizt werden. Zur Bestimmung der Kathodentemperatur ϑ ist das Thermoelement Th aus Platin-Platinrhodium vorgesehen.

Der Kathode gegenüber ist der Lichttubus mit dem angeschmolzenen Quarzfenster Q angebracht. Unter 45° zu diesem ist ein Rohr R_2 angesetzt, in dem sich eine Wolframwendel mit einer kupferüberzogenen Bariumpille befand, wie sie in der Röhrentechnik zur Herstellung von Bariumkathoden verwendet werden[3]).

---

[1]) Den Firmen Telefunken und Deutsche Philips-Gesellschaft sind wir für die Überlassung von Röhren zu besonderem Dank verpflichtet.

[2]) Für die Überlassung des Wolframglases sind wir der Osram-G. m. b. H., Zweigniederlassung Weißwasser O.-L., zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

[3]) Für die Bariumpillen danken wir Herrn Direktor Dr. Mey von der Osram-G. m. b. H. verbindlichst.

Als Anode dient der Silberbelag der Innenwandung der Zelle, der mit einer Platineinschmelzung A in Verbindung steht. Zur Beseitigung von Restgasen ist an die Zelle ein mit Adsorptionskohle gefülltes Rohr R_2 angesetzt.

Die Kapazität der Zelle betrug 27 cm.

Die Zelle einschließlich ihrer Metallteile sowie die Adsorptionskohle wurden zunächst an der Hochvakuumapparatur gründlich ausgeheizt. Dann wurde der Heizstrom der Wolframwendel innerhalb der Kathode auf das Thermoelement umgeeicht, so daß dessen Zuleitungsdrähte als Kathoden ableitung benutzt werden konnten. Zum Schluß dampften wir das Barium aus der Kupferpille auf die Kathode und schmolzen darauf die Zelle ab. Das Rohr R_3 tauchte von da ab bis zur Beendigung der Messungen in flüssige Luft.

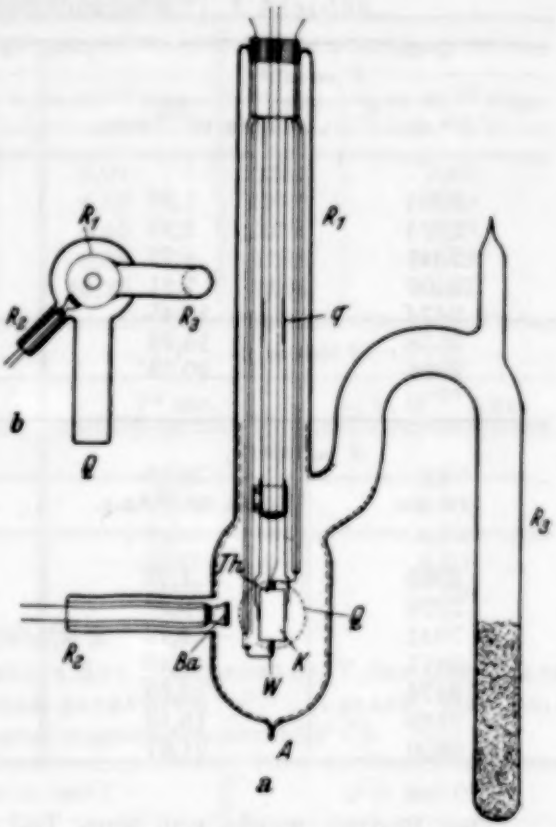

Fig. 3. Versuchsphotozelle; a) Seitenansicht; b) Aufsicht (verkleinert).

c) Ausführung der Versuche und Messungsergebnisse. Um eine gleichmäßige Verteilung des auf der Kathode befindlichen Bariums zu erreichen, erhitzten wir die Kathode zunächst etwa 2 Stunden lang auf 400° C. Darauf untersuchten wir das Verhalten dieser *kompakten*[1]) Schicht, indem wir die Abhängigkeit des Gesamtphotostromes i_p von der Temperatur T der Wolframbandlampe entsprechend Gleichung (5) bei $\vartheta = 400^0$ C, $\vartheta = 300^0$ C, $\vartheta = 100^0$ C und wieder $\vartheta = 400^0$ C ermittelten. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis.

Wie man erkennt, ist der Gesamtphotostrom für eine bestimmte Strahlungstemperatur innerhalb des Bereiches von $\vartheta = 100$ bis $\vartheta = 400^0$ C bei der *kompakten* Bariumschicht I von der Kathodentemperatur unabhängig.

[1]) Unter „kompakt" ist hier eine Besetzung größer als monoatomar verstanden. Die Berechtigung der Annahme, daß die Bariumschicht I in diesem Sinne kompakt war, wird weiter unten sowie im Abschnitt 3. nachgewiesen.

Tabelle 1.

Gesamtphotostrom i_p als Funktion der Temperatur T des Strahlers bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ; kompakte Bariumschicht I (Vorbehandlungstemperatur 400° C).

$\vartheta = 400°$ C		$\vartheta = 300°$ C	
$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.
2204	1,88	2205	1,91
2274	2,93	2274	2,93
2341	4,72	2341	4,55
2407	7,21	2407	7,28
2474	10,45	2471	10,50
2538	14,92	2538	15,23
2596	20,73	2600	21,40

$\vartheta = 100°$ C		$\vartheta = 400°$ C	
$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.
2206	1,92	2205	1,91
2274	2,96	2274	2,93
2341	4,72	2341	4,55
2411	7,40	2407	7,25
2474	10,65	2474	10,48
2539	15,13	2536	14,92
2600	21,67	2598	21,25

Das Barium wurde nun zum Teil, d. h. bis auf atomare Verteilung durch Heizen der Kathode auf 500° C heruntergedampft. Die währenddessen gemessene Glühelektronenemission nahm in bekannter Weise während des Abdampfens zunächst zu und nach dem Überschreiten der monoatomaren Schicht wieder ab. In diesem Zustande der Abnahme untersuchten wir drei verschieden dichte Bariumbesetzungen (Bariumschicht II, III und IV), die wir durch Heizen auf 500, 550 und 600° C herstellten. Die Messung jeder Schicht konnte erfolgen, sobald die Glühelektronenemission bei der höchsten angewendeten Kathodentemperatur konstant blieb. Die bei der Messung eingestellte maximale Kathodentemperatur lag immer unterhalb der Vorbehandlungstemperatur, damit sich die Schicht während der Aufnahme einer Meßreihe nicht änderte. Außerdem wurde die Meßreihe bei der höchsten Kathodentemperatur am Ende der Messung noch einmal wiederholt.

Die Tabellen 2, 3 und 4 enthalten die Messungsergebnisse für die Besetzungen II, III und IV. Die Aufnahme der Meßreihen ging in der aus den Tabellen ersichtlichen Reihenfolge vor sich.

Tabelle 2.

Gesamtphotostrom i_p als Funktion der Temperatur T des Strahlers bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ; atomare Bariumschicht II (Vorbehandlungstemperatur 500° C).

ϑ = 400° C		ϑ = 300° C		ϑ = 100° C	
$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.
2341	2,55	2342	3,01	2341	3,22
2407	4,15	2406	4,50	2407	4,98
2474	6,03	2471	6,55	2474	7,23
2537	8,58	2537	9,38	2538	10,33
2597	12,19	2596	13,29	2597	14,82

ϑ = 20° C		ϑ = 400° C	
$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.
2341	3,39	2342	2,67
2407	5,07	2407	4,05
2474	7,46	2473	6,03
2538	10,84	2537	8,60
2599	15,27	2597	12,25

Tabelle 3.

Gesamtphotostrom i_p als Funktion der Temperatur T des Strahlers bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ; atomare Bariumschicht III (Vorbehandlungstemperatur 550° C).

ϑ = 450° C		ϑ = 400° C		ϑ = 200° C	
$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.
—	—	2272	1,10	2274	1,43
2342	1,57	2342	1,75	2342	2,37
2407	2,55	2408	2,67	2406	2,69
2474	3,87	2474	4,10	2472	5,40
2537	5,53	2537	5,83	2537	7,85
2598	7,77	2598	8,40	2598	11,09
2656	10,88	2656	11,76	2656	15,62

ϑ = 100° C		ϑ = 20° C		ϑ = 400° C*)	
$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.
2272	1,52	2272	1,60	—	—
2341	2,55	2342	2,65	—	—
2408	3,98	2407	4,07	2407	2,65
2473	5,77	2473	6,05	2473	4,09
2537	8,24	2538	8,73	2538	5,87
2598	11,77	2598	12,25	2598	8,25
2656	16,42	2656	17,05	2656	11,53

*) Bei der Bariumschicht III wurde die Kontrollmeßreihe etwas unterhalb der höchsten Kathodentemperatur aufgenommen.

Tabelle 4.

Gesamtphotostrom i_p als Funktion der Temperatur T des Strahlers bei verschiedenen Kathodentemperaturen ϑ; atomare Bariumschicht IV (Vorbehandlungstemperatur 600° C).

ϑ = 500° C		ϑ = 400° C		ϑ = 300° C	
$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.
2405	1,06	2406	1,23	2406	1,36
2472	1,56	2474	1,84	2475	2,25
2537	2,25	2537	2,83	2537	3,42
2596	3,42	2597	4,05	2596	4,81
2654	4,88	2655	5,70	2654	6,61

ϑ = 200° C		ϑ = 100° C		ϑ = 20° C	
$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.
2405	1,54	2406	1,66	2406	1,78
2472	2,56	2475	2,63	2472	2,73
2537	3,67	2537	3,88	2537	4,10
2598	5,38	2596	5,52	2596	5,82
2655	7,38	2655	7,85	2655	8,18

ϑ = 500° C		ϑ = 400° C		ϑ = 300° C	
$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.
2406	1,01	2407	1,18	2406	1,38
2473	1,43	2472	1,77	2472	2,15
2538	2,25	2538	2,73	2537	3,36
2598	3,41	2598	4,01	2596	4,70
2656	4,70	2655	5,62	2655	6,52
2712	6,33	2711	8,34	2712	9,20
2768	9,09	2768	10,53	2768	12,51

ϑ = 200° C		ϑ = 100° C		ϑ = 20° C	
$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.	$T°$ abs.	i_p in 10^{-10} Amp.
2403	1,60	2407	1,68	2406	1,71
2471	2,38	2473	2,65	2473	2,71
2537	3,61	2537	3,89	2537	4,00
2596	5,26	2597	5,60	2598	5,81
2655	7,26	2656	7,66	2656	8,08
2711	10,17	2711	10,71	2712	11,25
2768	13,90	2769	14,53	2768	15,41

Im Gegensatz zur kompakten Bariumschicht sind die Gesamtphotoströme der atomaren Besetzungen von der Kathodentemperatur abhängig und zwar bei schwächerer Besetzung (Tabelle 4) in stärkerem Maße als bei

der weniger schwachen Bedeckung (Tabelle 2 und 3). Mit abnehmender Kathodentemperatur nimmt der Gesamtphotostrom zu.

Beim Vergleich der bei derselben Kathodentemperatur aufgenommenen Meßreihen einer bestimmten Bariumbesetzung erkennt man, daß die Messungen sehr gut zu reproduzieren sind. Wir glauben daher, den Effekt als direkten Temperatureinfluß deuten zu dürfen und nicht als hervorgerufen durch Gasreste, die sich bei niederen Temperaturen kondensierten, zumal die lichtelektrische Emission bei niederen Temperaturen größere Werte annimmt als bei hohen und außerdem die Temperatur der Kathode stets höher ist als die der Umgebung. Eine Zunahme der Bariumbesetzung bei Erniedrigung der Kathodentemperatur kommt wegen des viel zu kleinen Dampfdruckes von Barium bei Zimmertemperatur auch nicht in Betracht.

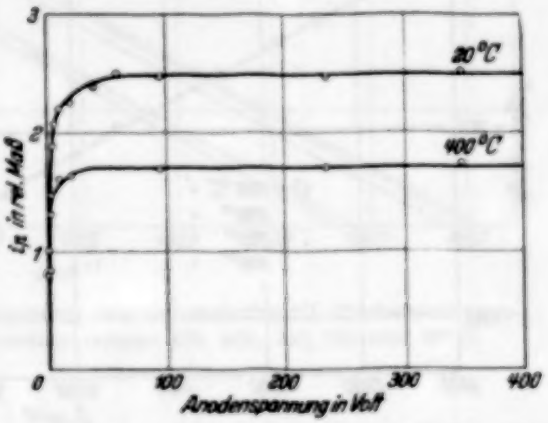

Fig. 4. Stromspannungskurven der Versuchsphotozelle mit der Bariumbesetzung IV bei den Kathodentemperaturen $\vartheta = 20^0$ C und $\vartheta = 400^0$ C. Temperatur der Wolframbandlampe unverändert.

Um die Abwesenheit von Restgasen sicherzustellen, nahmen wir bei der Bariumbesetzung IV Stromspannungskurven bei zwei verschiedenen Kathodentemperaturen (20 und 400^0 C) und gleichbleibender Temperatur der Wolframbandlampe auf. Wie Fig. 4 zeigt, sind die Ströme bis zu 350 Volt herauf und somit auch bei der verwendeten Anodenspannung von 100 Volt gut gesättigt.

3. *Auswertung der Messungsergebnisse.*

Die Auswertung der Messungen nahmen wir in der auch bei Glühelektronen üblichen Weise vor. Durch Logarithmieren von Gleichung (5) erhält man:

$$\log i_p - 2 \log T = \log M - \frac{e_0}{k} \cdot \log e \cdot \psi(\Theta, \vartheta) \cdot \frac{1}{T} \cdot \qquad (6)$$

Trägt man also $\log i_p - 2 \log T$ als Ordinate, $1/T$ als Abszisse in einem Koordinatensystem auf, so erhält man die „lichtelektrische Gerade", deren Neigung $\psi(\Theta, \vartheta)$ und deren Abschnitt auf der Ordinatenachse die Mengenkonstante M zu berechnen gestattet, M in relativem Maß. Aus dem

Austrittspotential $\psi(\Theta, \vartheta)$ berechnet sich die zugehörige langwellige Grenze $\lambda(\Theta, \vartheta)$ nach der Beziehung

$$\lambda(\Theta, \vartheta) = \frac{h \cdot w_L}{e_0 \cdot \psi(\Theta, \vartheta)}, \tag{7}$$

in der h die Plancksche Konstante und w_L die Lichtgeschwindigkeit bedeuten.

Die für die kompakte Bariumschicht I und die atomaren Bariumbesetzungen II, III und IV erhaltenen lichtelektrischen Geraden sind in

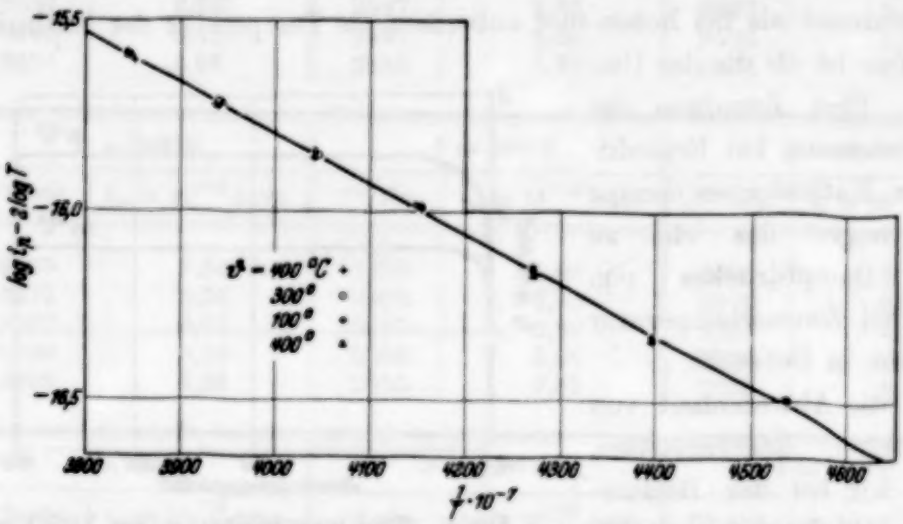

Fig. 5. Lichtelektrische Gerade der kompakten Bariumbesetzung I (Vorbehandlungstemperatur 400° C) bei den Kathodentemperaturen 400, 300 und 100° C.

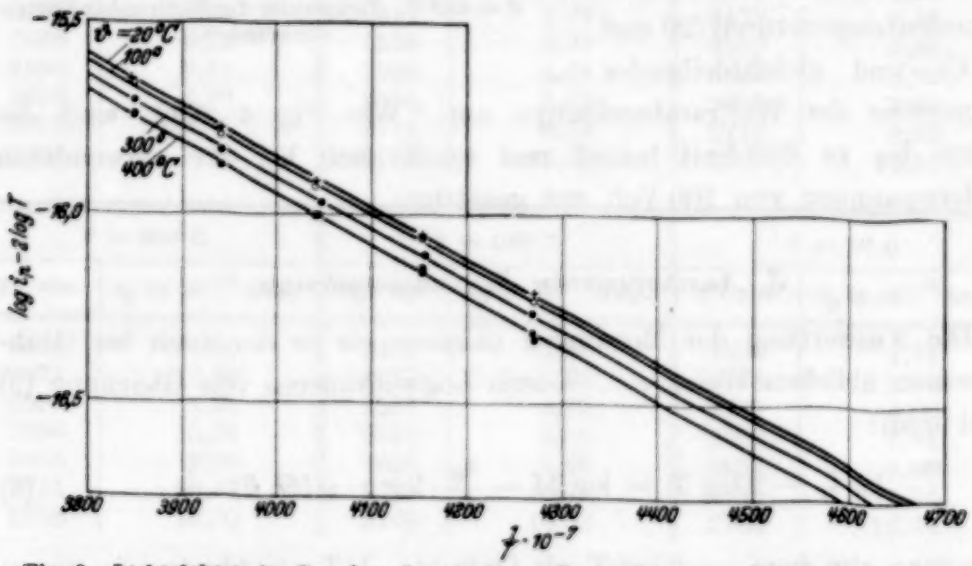

Fig. 6. Lichtelektrische Geraden der atomaren Bariumbesetzung II (Vorbehandlungstemperatur 500° C) bei den Kathodentemperaturen 400, 300, 100 und 20° C.

den Fig. 5, 6, 7 und 8 wiedergegeben. Die eingezeichneten Punkte liegen recht gut auf den betreffenden Geraden, die für verschiedene Kathoden-

temperaturen ϑ bei der kompakten Schicht in eine einzige zusammenfallen, bei den atomaren Besetzungen jedoch um so stärker gegeneinander verschoben erscheinen, je weniger dicht die Bedeckung ist.

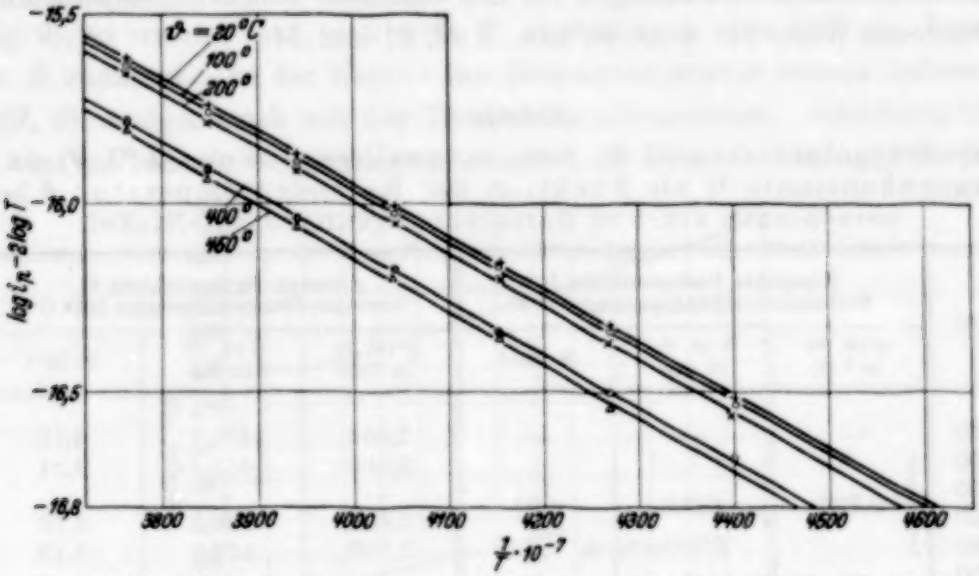

Fig. 7. Lichtelektrische Geraden der atomaren Bariumbesetzung III (Vorbehandlungstemperatur 550° C) bei den Kathodentemperaturen 450, 400, 200, 100 und 20° C.

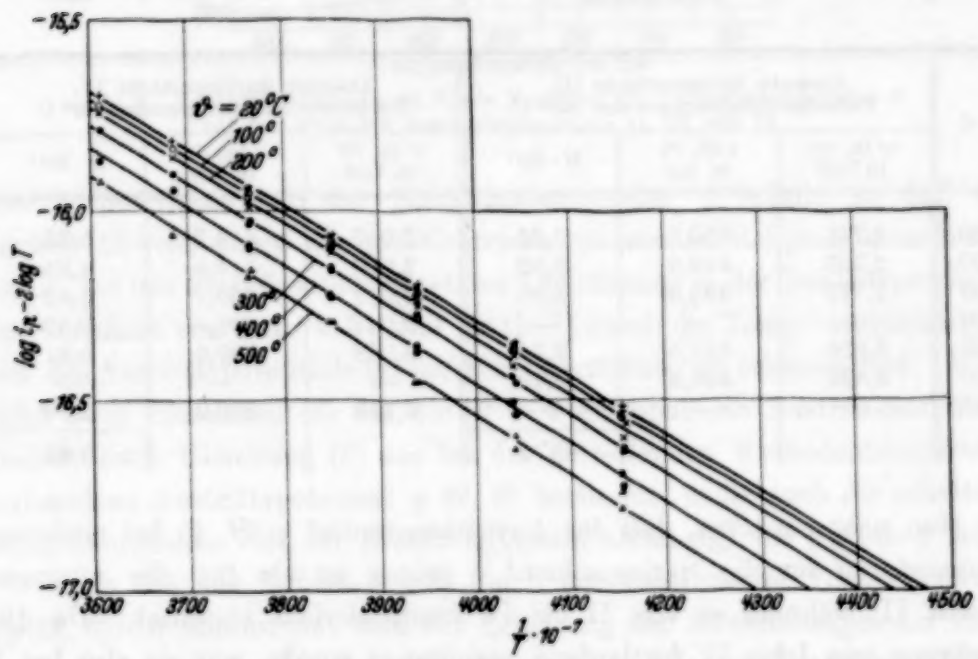

Fig. 8. Lichtelektrische Geraden der atomaren Bariumbesetzung IV (Vorbehandlungstemperatur 600° C) bei den Kathodentemperaturen 500, 400, 300, 200, 100 und 20° C.

Bei der Berechnung der φ- und M-Werte, die nach der Methode der kleinsten Quadrate erfolgte, zeigte sich, daß die Verschiebung nicht etwa

auf einer Änderung der Konstanten M, sondern auf einer Temperaturabhängigkeit des Austrittspotentials $\psi(\Theta, \vartheta)$ bei den mit Bariumatomen besetzten Nickeloberflächen beruht. Tabelle 5 enthält die für die verschiedenen Bariumbedeckungen bei den einzelnen Kathodentemperaturen gefundenen Werte für $\psi(\Theta, \vartheta)$ bzw. $\lambda(\Theta, \vartheta)$ und M.

Tabelle 5.

Austrittspotential $\psi(\Theta, \vartheta)$ bzw. langwellige Grenze $\lambda(\Theta, \vartheta)$ und Mengenkonstante M als Funktion der Kathodentemperatur ϑ bei verschieden starken Bariumbedeckungen auf Nickel.

ϑ °C	Kompakte Bariumschicht I. Vorbehandlungstemperatur 400° C			Atomare Bariumschicht II. Vorbehandlungstemperatur 500° C		
	$\psi(\Theta, \vartheta)$ in Volt	$\lambda(\Theta, \vartheta)$ in mμ	$M \cdot 10^{11}$	$\psi(\Theta, \vartheta)$ in Volt	$\lambda(\Theta, \vartheta)$ in mμ	$M \cdot 10^{11}$
20	—	—	—	2,654	465,7	3,13
100				2,669	463,1	3,21
200				—	—	—
300	2,703	457,2	4,04	2,686	460,3	3,16
400				2,703	457,2	3,13
450	—	—	—	—	—	—
500	—	—	—	—	—	—
			4,04			3,16

ϑ° C	Atomare Bariumschicht III. Vorbehandlungstemperatur 550° C			Atomare Bariumschicht IV. Vorbehandlungstemperatur 600° C		
	$\psi(\Theta, \vartheta)$ in Volt	$\lambda(\Theta, \vartheta)$ in mμ	$M \cdot 10^{11}$	$\psi(\Theta, \vartheta)$ in Volt	$\lambda(\Theta, \vartheta)$ in mμ	$M \cdot 10^{11}$
20	2,741	450,3	3,82	2,987	413,7	5,35
100	2,753	448,9	3,83	2,980	414,8	4,94
200	2,772	445,8	3,93	3,017	409,7	5,49
300	—	—	—	3,041	406,4	5,52
400	2,825	437,5	3,74	3,093	399,6	5,91
450	2,826	437,4	3,49	—	—	—
500	—	—	—	3,114	396,9	5,39
			3,76			5,43

Man sieht zunächst, daß das Austrittspotential $\psi(\Theta, \vartheta)$ bei niederen Temperaturen für die Bariumschicht I größer ist als für die atomare Schicht II, während es von II bis IV kontinuierlich zunimmt. Da die Besetzung von I bis IV fortlaufend vermindert wurde, war sie also bei I sicher größer, bei II, III und IV kleiner als monoatomar. Bei den atomaren Bariumbesetzungen II, III und IV nimmt das Austrittspotential mit zunehmender Temperatur zu, und zwar um so stärker, je geringer die Bedeckung ist. Die Mengenkonstante M hingegen ist für ein und dieselbe

Besetzung von der Temperatur unabhängig und nimmt mit abnehmender Besetzung nur wenig zu.

Trägt man für die Besetzungen II, III und IV das Austrittspotential als Funktion der Kathodentemperatur ϑ in ein Koordinatensystem ein (Fig. 9), so erkennt man, daß $\psi(\Theta, \vartheta)$ oberhalb von etwa 350° abs. linear mit ϑ zunimmt. In der Gegend der Zimmertemperatur scheint indessen $\psi(\Theta, \vartheta)$ weniger stark mit der Temperatur abzunehmen. Gleichung (2) ist also bei höheren Temperaturen bezüglich der linearen Abhängigkeit des

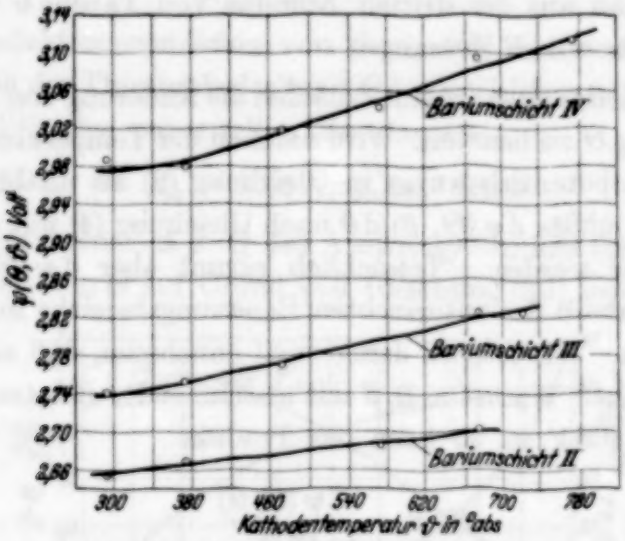

Fig. 9. Austrittspotential $\psi(\Theta, \vartheta)$ als Funktion der Kathodentemperatur ϑ bei den atomaren Bariumbesetzungen II, III und IV.

Austrittspotentials von der Kathodentemperatur ϑ erfüllt, so daß die starken Abweichungen der glühelektrisch gemessenen Mengenkonstanten A von A_0 bei mit Fremdatomen besetzten Oberflächen in der Tat entsprechend der Annahme von Schottky und Rothe[1]) durch die Temperaturabhängigkeit des Austrittspotentials bei solchen Oberflächen zu erklären sind. Wird nicht nach Gleichung (3) das auf $\vartheta = 0$ extrapolierte Austrittspotential, sondern nach Gleichung (5) das bei der betreffenden Kathodentemperatur vorhandene Austrittspotential $\psi(\Theta, \vartheta)$ bestimmt, so ist auch die erhaltene Mengenkonstante von der Besetzung kaum abhängig, wie Tabelle 5 zeigt.

Auch das aus Tabelle 5 und Fig. 9 zu entnehmende Vorzeichen von $\mathrm{d}\psi(\Theta, \vartheta)/\mathrm{d}\vartheta$ stimmt mit dem zur Erklärung der Abweichungen der Konstanten A von A_0 bei den Versuchen an thorierten Wolframkathoden angenommenen überein, denn wir hatten in Abschnitt 1 gesehen, daß hierfür $\mathrm{d}\psi(\Theta, \vartheta)/\mathrm{d}\vartheta$ positiv sein muß.

[1]) l. c.

Eine weitere Stütze für Gleichung (2) ergeben die in Fig. 9 eingetragenen Geraden durch ihre gegenseitige Lage bezüglich der Ordinatenabschnitte. Für $\vartheta = 0$ geht Gleichung (2) über in

$$\psi(\Theta, \vartheta = 0) = \psi + \Theta \cdot \alpha_0. \tag{2a}$$

Da das Austrittspotential ψ des reinen Nickels auf jeden Fall größer als $\psi(\Theta, \vartheta = 0)$ ist, muß hiernach α_0 negativ sein. Mit abnehmender Besetzung Θ sollten also die auf $\vartheta = 0$ extrapolierten Werte $\psi(\Theta, \vartheta = 0)$ größer werden. Wie man aus der dritten Kolonne von Tabelle 6 ersieht, trifft dies in der Tat für unsere Messungen zu.

Einige Schwierigkeiten scheint zunächst die Änderung von $\mathrm{d}\psi(\Theta, \vartheta)/\mathrm{d}\vartheta$ mit der Besetzung Θ zu bereiten. Wird nämlich der Temperaturkoeffizient β des Doppelschichtpotentialsprungs in Gleichung (2) als unabhängig von Θ angenommen, so müßte $\mathrm{d}\psi(\Theta, \vartheta)/\mathrm{d}\vartheta$ nach Gleichung (4) mit abnehmender Besetzung kleiner werden. Tatsächlich nimmt aber $\mathrm{d}\psi(\Theta, \vartheta)/\mathrm{d}\vartheta$, wie Fig. 9 zeigt, innerhalb des untersuchten Besetzungsbereichs mit abnehmender Besetzung zu. Wir müssen daher wohl annehmen, daß sich β mit der Besetzung Θ ändert. Wächst z. B. β mit abnehmender Besetzung der Oberfläche genügend stark an, so kann das Produkt

$$\Theta \cdot \beta = \frac{\mathrm{d}\psi(\Theta, \vartheta)}{\mathrm{d}\vartheta}$$

ebenfalls zunehmen, wenn Θ sich nicht zu sehr vermindert. Bei *sehr* starker Abnahme der Besetzung würde dann $\mathrm{d}\psi(\Theta, \vartheta)/\mathrm{d}\vartheta$ ein Maximum überschreiten und schließlich ebenfalls mit kleiner werdender Besetzung abnehmen; denn bei $\Theta = 0$, d. h. für eine reine Metalloberfläche, ist der Temperaturkoeffizient des Austrittspotentials erfahrungsgemäß sehr klein, wenn nicht gleich Null. Auch bei unseren Versuchen erhielten wir für die kompakte, d. h. reine Bariumoberfläche innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls keine Änderung des Austrittspotentials mit der Kathodentemperatur.

Tabelle 6.

Temperaturkoeffizient $\mathrm{d}\psi(\Theta, \vartheta)/\mathrm{d}\vartheta = \beta \cdot \Theta$ und auf $\vartheta = 0$ extrapolierte Werte $\psi(\Theta, \vartheta = 0)$ bei atomar verteiltem Barium auf Nickel.

Bariumschicht	$\frac{\mathrm{d}\psi(\Theta, \vartheta)}{\mathrm{d}\vartheta}$ in Volt/Grad	$\psi(\Theta, \vartheta = 0)$
II	$1{,}15 \cdot 10^{-4}$	2,620
III	$2{,}28 \cdot 10^{-4}$	2,661
IV	$3{,}33 \cdot 10^{-4}$	2,858

Die obigen Überlegungen lassen sich auch in anderer Weise stützen. In Tabelle 6 ist zunächst der Temperaturkoeffizient $\frac{\mathrm{d}\,\psi(\Theta,\vartheta)}{\mathrm{d}\,\vartheta}$ des Austrittspotentials für die drei atomaren Bariumbedeckungen eingetragen.

Ferner enthält Fig. 10 in Kurve *a* die von Kingdon[1]) experimentell ermittelte Abhängigkeit der Mengenkonstanten

$$A = A_0 \cdot e^{-\frac{e_0}{k} \cdot \Theta \cdot \beta} \tag{3a}$$

bei der Glühelektronenemission von thorierten Wolframkathoden in Abhängigkeit von der Thoriumbedeckung Θ [vgl. Gleichung (3)]. Aus Kurve *a* wurde mit Hilfe der universellen Konstanten

$$A_0 = 60{,}2\ \mathrm{Amp./cm^2\ Grad^2}$$

der Temperaturkoeffizient $\beta \cdot \Theta$ des Austrittspotentials für diese Kathoden in Abhängigkeit von Θ auf Grund von Gleichung (3a) berechnet (Kurve *b*).

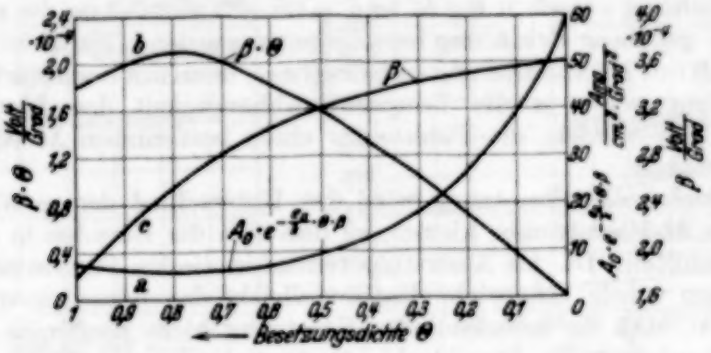

Fig. 10. Kurve *a*: Experimentell von K. H. Kingdon (Phys. Rev. **24**, 510, 1924) ermittelte Abhängigkeit der Mengenkonstante $A = A_0 \cdot e^{-\frac{e_0}{k} \cdot \Theta\beta}$ bei der Glühelektronenemission thorierter Wolframkathoden mit der Thoriumbesetzung Θ. Kurve *b*: Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten $\beta \cdot \Theta$ des Austrittspotentials von der Thoriumbesetzung Θ. Kurve *c*: Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten β des Doppelschichtpotentialsprungs von der Thoriumbesetzung Θ.

Die Division der $\beta \cdot \Theta$-Werte durch Θ ergab Kurve *c*, die also die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des Doppelschichtpotentialsprunges von Θ unter der Annahme der Gültigkeit von Gleichung (2) und (3) wiedergibt.

Man sieht zunächst, daß die so berechneten Werte von $\beta \cdot \Theta$ für thorierte Wolframkathoden in derselben Größenordnung liegen wie die an unseren Bariumkathoden gemessenen in Tabelle 6. Außerdem zeigt

[1]) K. H. Kingdon, Phys. Rev. **24**, 510, 1924.

Kurve c in Fig. 10, daß β bei den Thoriumkathoden mit abnehmender Besetzung zunimmt, und daß daher

$$\beta \cdot \Theta = \frac{\mathrm{d}\,\psi(\Theta, \vartheta)}{\mathrm{d}\,\vartheta}$$

zuerst zunimmt, ein Maximum überschreitet und dann erst abnimmt. Die anfängliche Zunahme des Temperaturkoeffizienten des Austrittspotentials ist geringer als bei unseren Bariumkathoden, bei denen wahrscheinlich β stärker mit abnehmender Besetzung anwächst.

Schließlich sei noch auf einen Zusammenhang zwischen der Mengenkonstanten bei verschiedenen Besetzungen und dem Austrittspotential bei einer bestimmten Kathodentemperatur ϑ' hingewiesen. Wie Fig. 11 zeigt[1]), besteht zwischen $\log M$ und $\psi(\Theta, \vartheta')$ innerhalb des von uns untersuchten Besetzungsintervalls ein linearer Zusammenhang ähnlich dem von Richardson[2]) bei mit Fremdatomen bedeckten Oberflächen zwischen $\log A$ und $\psi(\Theta)$ gefundenen, der nach Schottky und Rothe durch Gleichung (2) und (3) zu erklären ist[3]). Da in unserem Falle der Logarithmus der wahren, durch Gleichung (2) nicht mehr beeinflußten Mengenkonstanten als Ordinate aufgetragen ist, darf für die lineare Beziehung zwischen $\log M$ und $\psi(\Theta, \vartheta')$ nicht etwa die von Schottky und Rothe gegebene Erklärung herangezogen werden. Vielleicht ist der lineare Verlauf auch nur als Annäherung zu betrachten, denn mit noch stärker abnehmender Besetzung sollte ja die Temperaturabhängigkeit des Austrittspotentials wieder geringer werden, die Punkte für einen bestimmten M-Wert also näher zusammenrücken.

Mit *zunehmender* Besetzung wird der Unterschied der ψ-Werte für einen bestimmten M-Wert immer kleiner, so daß sich die Geraden in einem Punkte schneiden müßten. Da das Austrittspotential in diesem Punkte seinen kleinsten Wert besitzen würde, entspricht dieser vielleicht der monoatomaren Besetzung, vorausgesetzt, daß die monoatomare Besetzung nicht noch eine gewisse Temperaturabhängigkeit des Doppelschichtpotentialsprungs aufweist.

4. Deutung der Änderung des Austrittspotentials mit der Temperatur und der Mengenkonstanten mit der Besetzung.

Nach Schottky ist der Doppelschichtpotentialsprung $\psi - \psi(\Theta, \vartheta)$ in Gleichung (2) bei mit Fremdatomen bedeckten Metalloberflächen proportional dem Moment der adsorbierten Dipole. Die Temperaturabhängigkeit des Austrittspotentials solcher Oberflächen ist daher im wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes bedingt, falls man das Austrittspotential ψ des Trägermetalls als temperatur*un*abhängig annehmen kann. C. Zwikker[4]) wendet nun auf die Temperaturabhängigkeit des Dipol-

[1]) In Fig. 11 sind die aus Fig. 9 interpolierten Werte als Ordinaten aufgetragen.

[2]) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **91**, 524, 1915.

[3]) Vgl. W. Schottky u. H. Rothe, l. c., S. 166.

[4]) C. Zwikker, Phys. ZS. **30**, 578, 1929.

momentes der adsorbierten Fremdatome dieselben Überlegungen an, wie sie Langevin für seine Theorie des Paramagnetismus benutzt. Hiernach müßte das Dipolmoment der Oberflächenschicht und damit auch der Doppelschichtpotentialsprung $\psi - \psi(\Theta, \vartheta)$ umgekehrt proportional der absoluten Kathodentemperatur sein, also

$$\psi(\Theta, \vartheta) = \psi + \frac{B}{\vartheta}, \tag{8}$$

wobei in B auch die Besetzungsdichte Θ enthalten ist.

Auf Grund unserer Untersuchungen können wir die Brauchbarkeit von Gleichung (8) direkt prüfen, indem wir $\psi(\Theta, \vartheta)$ als Funktion von $1/\vartheta$ in ein Koordinatensystem eintragen. Wie Fig. 12 erkennen läßt, reicht die

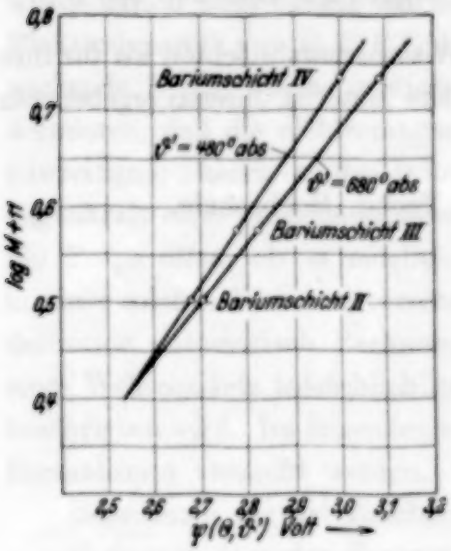

Fig. 11. Lineare Beziehung zwischen log M (M Mengenkonstante der Gesamtphotoemission) und dem Austrittspotential $\psi(\Theta, \vartheta')$ bei den drei untersuchten atomaren Bariumbesetzungen und den Kathodentemperaturen $\vartheta' = 480°$ bzw. $\vartheta' = 680°$ abs.

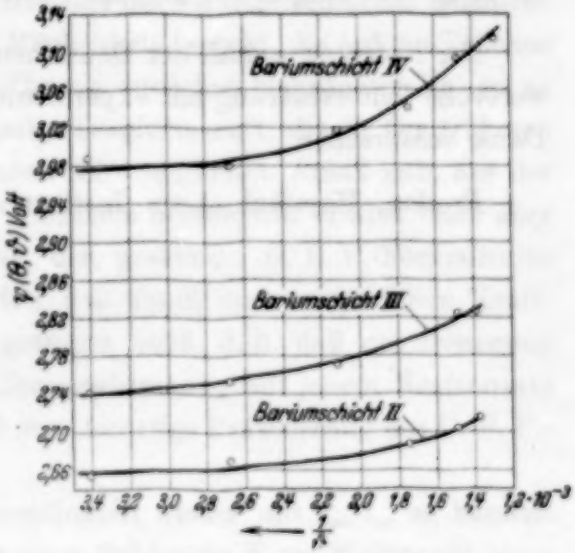

Fig. 12. Austrittspotential $\psi(\Theta, \vartheta)$ als Funktion von $1/\vartheta$ bei den atomaren Bariumbesetzungen II, III und IV.

Bestimmungsgenauigkeit von $\psi(\Theta, \vartheta)$ aus, um feststellen zu können, daß die so erhaltenen Kurven keine Geraden darstellen, daß also die *lineare* Gleichung (2) die Temperaturabhängigkeit von $\psi(\Theta, \vartheta)$ bei höheren Temperaturen besser darzustellen vermag als die Beziehung (8). Die Überlegungen Zwikkers müßten also wohl etwas abgeändert werden.

Wir möchten noch einmal betonen, daß die von uns beobachtete *lineare* Zunahme des Austrittspotentials nur in dem Temperaturbereich von etwa 100 bis 500° C und bei einer mit atomarem Barium in verschiedener Besetzung bedeckten Nickeloberfläche festgestellt wurde. Bei Zimmertemperatur scheint $\psi(\Theta, \vartheta)$ bereits viel schwächer mit ϑ anzuwachsen

als bei höheren Temperaturen. Bei *tieferen* Temperaturen und *anderen* Fremdatomen und Trägermetallen können die Verhältnisse natürlich erst recht anders liegen als bei höheren Temperaturen und den von uns untersuchten Kathodensubstanzen. Unsere Barium-Nickelkathoden verhalten sich aber bei höheren Temperaturen ähnlich wie mit Thorium bedeckte Wolframkathoden.

Die geringe Zunahme der Mengenkonstanten mit abnehmender Besetzung ist vielleicht durch eine gewisse Ungleichmäßigkeit (vgl. Tabelle 5) der Bedeckung zu erklären. Bei stärkerer Besetzung der Nickeloberfläche mit Bariumatomen überwiegt die Emission einzelner dichter bedeckter Bezirke. Mit abnehmendem Θ hingegen wird die Oberflächenbedeckung etwas gleichmäßiger und größere Bezirke tragen zur Emission bei.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für ihre wertvolle Unterstützung mit experimentellem Material unseren ergebensten Dank aussprechen.

Breslau, Physikal.-chem. Institut d. Techn. Hochschule.

Über die Eigenkräfte der Elementarteilchen. II.

Von **Gregor Wentzel** in Zürich.

(Eingegangen am 14. Oktober 1933.)

Über die in der mehrzeitigen Quanten-Elektrodynamik auftretenden Grenzwerte von Feldgrößen an den Teilchen-Weltpunkten wird allgemein in einer solchen Weise verfügt, daß diejenigen Bestandteile der Eigenkräfte und der Eigenenergien der Teilchen, welche die elektromagnetische Masse enthalten, zum Verschwinden gebracht werden.

§ 1. Verschärfung des D. F. P.-Formalismus. Im I. Teil dieser Arbeit[1]) wurde darauf hingewiesen, daß im Rahmen der verallgemeinerten Quanten-Elektrodynamik von D. F. P.[2]) die Möglichkeit besteht, die auf ein Teilchen wirkende Kraft, welche in dieser Theorie zunächst mehrdeutig ist, so zu definieren, daß die elektromagnetische Trägheitskraft, die in der früheren (einzeitigen) Theorie zu den bekannten Schwierigkeiten Anlaß gab, aus der Eigenkraft eines ausdehnungslosen Teilchens herausfällt. Dabei blieb aber die Frage offen, ob es möglich ist, den gesamten D. F. P.-Formalismus in einer solchen Weise zu verschärfen, daß damit unserer speziellen Kraftdefinition automatisch Rechnung getragen wird, d. h. daß die Bewegung eines Wellenpakets tatsächlich in Übereinstimmung mit jenem Kraftansatz beschrieben wird. Im folgenden soll eine derartige Präzisierung des D. F. P.-Formalismus versucht werden.

Bezeichnen wir die Teilchenkoordinaten wieder mit $\mathfrak{x}_n$, t_n, so handelt es sich darum, über den Grenzwert einer Feldgröße F am Weltpunkt eines Teilchens:

$$\lim_{\mathfrak{r}=0,\,\tau=0} F(\mathfrak{x}_n+\mathfrak{r}, t_n+\tau) \tag{1}$$

in geeigneter Weise zu verfügen. Dabei ist unter F ein Operator zu verstehen, welcher etwa auf die Wellenfunktion ψ wirkt; diese Wellenfunktion ist so beschaffen, daß die Anwendung des Operators (1) auf sie etwas Verschiedenes ergibt, je nachdem, wie der Grenzübergang $\mathfrak{r}\to 0$, $\tau\to 0$ ausgeführt wird. Wie wir gezeigt haben, ist die Elimination der elektromagnetischen Trägheit wesentlich dadurch bedingt, daß für die Grenzlage des Vierervektors $\{\mathfrak{r}, \tau\}$ nur *zeitartige* Richtungen zugelassen werden; daran werden wir also festhalten müssen. Nach dieser Einschränkung haben wir

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **86**, 479, 1933.

[2]) P. A. M. Dirac, V. A. Fock u. Boris Podolsky, Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 468, 1932.

aber immer noch eine dreidimensionale Mannigfaltigkeit von zugelassenen Vektoren $\lim \frac{\mathfrak{r}}{c|\tau|}$ zur Verfügung, und es soll nun in (1) eine *Mittelung* über diese Mannigfaltigkeit vorgenommen werden, derart, daß die Bildung des betreffenden „mittleren Grenzwertes" von F eine relativistisch invariante Operation ist.

Zu diesem Zwecke betrachten wir zunächst die dreidimensionale Mannigfaltigkeit derjenigen Vierervektoren $\{\mathfrak{r}, \tau\}$, deren Invariante

$$s = \sqrt[+]{(c\tau)^2 - |\mathfrak{r}|^2} \tag{2}$$

einen vorgegebenen reellen positiven Wert hat. Setzen wir ferner:

$$\frac{\mathfrak{r}}{c|\tau|} = \mathfrak{q} \qquad (|\mathfrak{q}| < 1), \tag{2'}$$

so drücken sich $\mathfrak{r}$ und $c\tau$ durch die Parameter s und $\mathfrak{q}$ folgendermaßen aus:

$$\mathfrak{r} = s \cdot \frac{\mathfrak{q}}{\sqrt[+]{1 - |\mathfrak{q}|^2}}, \quad c\tau = \pm s \cdot \frac{1}{\sqrt[+]{1 - |\mathfrak{q}|^2}}. \tag{3}$$

Wir mitteln nun über das Innere der Einheitskugel im $\mathfrak{q}$-Raum, und zwar mit der Gewichtsfunktion

$$\frac{d\mathfrak{q}_x\, d\mathfrak{q}_y\, d\mathfrak{q}_z}{(1 - |\mathfrak{q}|^2)^2},$$

deren relativistische Invarianz leicht zu beweisen ist. Da das über die ganze Einheitskugel erstreckte Integral am Rande divergieren würde, wählen wir als Integrationsbereich vorläufig die Kugel $|\mathfrak{q}| < 1 - \varepsilon$ (wo $\varepsilon > 0$) und gehen später zur Grenze $\varepsilon \to 0$ über, dies aber erst *nach* dem Grenzübergang $s \to 0$ (denn sonst würden die Punkte $|\mathfrak{q}| \simeq 1 - \varepsilon$, $|\mathfrak{r}| \simeq s \cdot (2\varepsilon)^{-1/2}$ im Limes nicht dem Teilchen zustreben; auf jeden Fall muß also $\lim s/\sqrt{\varepsilon} = 0$ gewählt werden). Auf diese Weise erhalten wir den folgenden *Grenzwert der Feldgröße F am Ort des n-ten Teilchens*:

$$\langle F \rangle_n = \lim_{\varepsilon = 0} \lim_{s = 0} \left[\iiint_{|\mathfrak{q}| < 1 - \varepsilon} \frac{d\mathfrak{q}_x\, d\mathfrak{q}_y\, d\mathfrak{q}_z}{(1 - |\mathfrak{q}|^2)^2} \right]^{-1} \cdot \iiint_{|\mathfrak{q}| < 1 - \varepsilon} \frac{d\mathfrak{q}_x\, d\mathfrak{q}_y\, d\mathfrak{q}_z}{(1 - |\mathfrak{q}|^2)^2}$$

$$\cdot \frac{1}{2} \left\{ F\left(\mathfrak{x}_n + \frac{s\,\mathfrak{q}}{\sqrt{1 - |\mathfrak{q}|^2}}, t_n + \frac{1}{c} \frac{s}{\sqrt{1 - |\mathfrak{q}|^2}} \right) + F\left(\mathfrak{x}_n + \frac{s\,\mathfrak{q}}{\sqrt{1 - |\mathfrak{q}|^2}}, t_n - \frac{1}{c} \frac{s}{\sqrt{1 - |\mathfrak{q}|^2}} \right) \right\}. \tag{4}$$

Die Verwendung der t-Werte $t_n + |\tau|$ und $t_n - |\tau|$ mit gleichem Gewicht ist erforderlich, um die Invarianz der Grenzwertbildung auch gegenüber Lorentztransformationen mit der Determinante -1 sicherzustellen.

Es liegt nun nahe, die in dem D. F. P.-Formalismus zunächst noch enthaltene Vieldeutigkeit durch eine *ergänzende Vorschrift* zu beseitigen,

welche besagt, daß *alle* irgendwie vorkommenden *Grenzwerte von Feldgrößen an Teilchen-Weltpunkten gemäß* (4) *gebildet werden sollen.* Auf Grund der im I. Teil dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse ist zu erwarten, daß bei diesem Vorgehen die Selbstenergieschwierigkeiten, wenigstens soweit sie mit der Erscheinung der elektromagnetischen Trägheit verknüpft sind, formal eliminiert werden können.

Sehen wir die Grundgleichungen der D. F. P.-Theorie daraufhin an, so begegnen wir Grenzwerten der genannten Art nur in den *Wellengleichungen* der Teilchen

$$\left(H_n + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_n}\right)\psi = 0, \tag{5}$$

in welche die Potentiale $\Phi(\mathfrak{x}, t)$ und $\mathfrak{A}(\mathfrak{x}, t)$, genommen bei $\{\mathfrak{x}_n, t_n\}$, eingehen. Gemäß obigem Vorschlag werden wir also die Hamiltonoperatoren in folgender Weise zu präzisieren haben[1]):

$$H_n = H_n^0 + e_n\left\langle \Phi - \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{x}}_n \mathfrak{A})\right\rangle_n \tag{6}$$

[H_n^0 = Hamiltonoperator des kraftfreien Teilchens; $\dot{\mathfrak{x}}_n = i/\hbar \cdot (H_n^0 \mathfrak{x}_n - \mathfrak{x}_n H_n^0)$]. Es ist klar, daß diese Verschärfung an der Vereinbarkeit der D. F. P.-schen Grundgleichungen nichts ändert. Da ferner die Grenzwertbildung (4) mit den Differentiationen nach $\mathfrak{x}_n$ und t_n in der Reihenfolge vertauscht werden darf, so ergeben sich aus (5), (6) die *Bewegungsgleichungen* der Teilchen in der bekannten Form, aber mit den gemäß (4) verschärften Ausdrücken für die auf die Teilchen wirkenden Kräfte:

$$\langle \mathfrak{K} \rangle_n = e_n\left\langle \mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\dot{\mathfrak{x}}_n \mathfrak{H}]\right\rangle_n; \tag{7}$$

damit ist der eingangs gestellten Forderung Genüge getan[2]). Entsprechend ergibt sich für die Arbeitsleistung der Kraft $\langle \mathfrak{K} \rangle_n$ in der Zeiteinheit der Wert:

$$\langle L \rangle_n = e_n \langle (\dot{\mathfrak{x}}_n \mathfrak{E}) \rangle_n. \tag{8}$$

---

[1]) Da die Wellenfunktion ψ von $\mathfrak{x}$ und t nicht abhängt, gilt für den gemäß (4) definierten Operator $\left\langle \Phi - \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{x}}_n \mathfrak{A})\right\rangle_n$:

$$\langle F \rangle_n \psi = \langle F \psi \rangle_n.$$

Damit ist jedoch *nicht* gemeint, daß ψ etwa von dem Parameter s abhängen solle. Die Wellengleichung (5), (6) stellt also eine einzige, nicht eine Folge von Differentialgleichungen dar.

[2]) Der Kraftansatz (7) ist noch spezieller als der in Teil I vorgeschlagene; die dort bezüglich der Eigenkraft gewonnenen Aussagen bleiben also zweifellos auch bei dieser engeren Fassung der Zusatzvorschrift gültig.

§ 2. Störungstheorie. Um zu untersuchen, in welchem Umfange die Aussagen der so präzisierten mehrzeitigen Theorie von denen der einzeitigen Theorie abweichen, wollen wir ein Störungsverfahren entwickeln, welches dem in der früheren Theorie gebräuchlichen[1]) nachgebildet ist: die elektrostatischen Wirkungen der Teilchen sollen bereits in der „nullten Näherung", alle übrigen Wirkungen in höheren Näherungen berücksichtigt werden.

Die Abspaltung des elektrostatischen Feldes geschieht bekanntlich mittels einer Zerlegung des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ in ein wirbelfreies und ein quellenfreies Feld:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}^l + \mathfrak{A}^{tr}, \quad \text{rot}\,\mathfrak{A}^l = 0, \quad \text{div}\,\mathfrak{A}^{tr} = 0, \tag{9}$$

die Indizes l und tr deuten darauf hin, daß bei einer Zerlegung des Feldes in ebene Wellen $\mathfrak{A}^l$ nur longitudinale, $\mathfrak{A}^{tr}$ nur transversale Komponenten enthält. Entsprechend zerlegen wir die elektrische Feldstärke:

$$\mathfrak{E} = -\,\text{grad}\,\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} = \mathfrak{E}^l + \mathfrak{E}^{tr}, \quad \text{rot}\,\mathfrak{E}^l = 0, \quad \text{div}\,\mathfrak{E}^{tr} = 0, \tag{10}$$

wo:

$$\mathfrak{E}^l = -\,\text{grad}\,\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}^l}{\partial t}, \quad \mathfrak{E}^{tr} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}^{tr}}{\partial t}, \tag{11}$$

während das magnetische Feld bereits als ganzes quellenfrei ist:

$$\mathfrak{H} = \text{rot}\,\mathfrak{A} = \text{rot}\,\mathfrak{A}^{tr}, \quad \text{div}\,\mathfrak{H} = 0. \tag{12}$$

Für den *Erwartungswert* von $\mathfrak{E}^l$ haben wir die Differentialgleichungen:

$$\text{rot}\,\mathfrak{E}^l = 0, \quad \text{div}\,\mathfrak{E}^l = \text{div}\,\mathfrak{E} = -\sum_m e_m \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} D\,(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_m, t - t_m)$$

[vgl. die Gleichungen (8) und (10) in I, oder auch Gleichung (40) bei D. F. P., l. c.]. Die Lösung dieser Gleichungen muß von der Form sein:

$$\mathfrak{E}^l = -\,\text{grad} \sum_m e_m\, U(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_m, t - t_m), \tag{13}$$

wo:

$$\Delta U\,(\mathfrak{x}, t) = \frac{1}{c}\frac{\partial D\,(\mathfrak{x}, t)}{\partial t},$$

oder:

$$U\,(\mathfrak{x}, t) = -\frac{1}{4\pi c}\iiint \mathrm{d}\mathfrak{x}'_x\,\mathrm{d}\mathfrak{x}'_y\,\mathrm{d}\mathfrak{x}'_z \frac{1}{|\mathfrak{x}' - \mathfrak{x}|}\,\frac{\partial D\,(\mathfrak{x}', t)}{\partial t}. \tag{14}$$

---

[1]) Vgl. etwa Handb. d. Phys. Geiger-Scheel, 2. Aufl., Bd. XXIV [1], Kap. 2 (W. Pauli), S. 265ff.

Da $\left(-\frac{1}{4\pi c}\frac{\partial}{\partial t}D(\mathfrak{x},t)\right)$ für $t=0$ in die gewöhnliche dreidimensionale Deltafunktion übergeht, ist $U(\mathfrak{x},0)$ das Coulombpotential der Einheitsladung:

$$U(\mathfrak{x},0)=\frac{1}{|\mathfrak{x}|},$$

folglich nach (13):

$$(\mathfrak{E}^l)_{t_1=t_2=\cdots=t}=-\operatorname{grad}\sum_m\frac{e_m}{|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_m|},$$

in Übereinstimmung mit den Aussagen der einzeitigen Theorie. Für $t\neq 0$ können wir in (14) setzen:

$$D(\mathfrak{x}',t)=-\frac{t}{|t|}\cdot\frac{\delta(|\mathfrak{x}'|-c|t|)}{|\mathfrak{x}'|}\qquad(t\neq 0)$$

[vgl. Gleichung (22) in I, oder Gleichung (37) bei D. F. P., l. c.]; ferner dürfen wir in (14) die Differentiation nach t und die Integration über den $\mathfrak{x}'$-Raum in umgekehrter Reihenfolge ausführen [vgl. Anmerkung 1 in I, S. 487]. Dann kommt, bei Benutzung von Polarkoordinaten im $\mathfrak{x}'$-Raum:

$$U(\mathfrak{x},t)=\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{2c}\frac{t}{|t|}\int_0^\pi \mathrm{d}\vartheta\sin\vartheta\int_0^\infty \mathrm{d}r\,r^2\cdot\frac{1}{\sqrt{r^2+|\mathfrak{x}|^2-2r|\mathfrak{x}|\cos\vartheta}}\cdot\frac{\delta(r-c|t|)}{r}$$

$$=\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{2}t\int_0^\pi \mathrm{d}\vartheta\sin\vartheta\cdot\frac{1}{\sqrt{(ct)^2+|\mathfrak{x}|^2-2c|t|\,|\mathfrak{x}|\cos\vartheta}}$$

$$=\frac{\partial}{\partial t}\frac{t}{2c|t|\,|\mathfrak{x}|}\cdot\{\|\mathfrak{x}|+c|t\|-\|\mathfrak{x}|-c|t\|\}.$$

Für den Bereich $|\mathfrak{x}|>c|t|$ ergibt sich also:

$$U(\mathfrak{x},t)=\frac{\partial}{\partial t}\frac{t}{|\mathfrak{x}|}=\frac{1}{|\mathfrak{x}|}\qquad(|\mathfrak{x}|>c|t|),\tag{15}$$

d. i. der gleiche Wert wie für $t=0$; dagegen wird im Bereiche $|\mathfrak{x}|<c|t|$:

$$U(\mathfrak{x},t)=\frac{\partial}{\partial t}\frac{t}{c|t|}=0\qquad(|\mathfrak{x}|<c|t|).\tag{16}$$

Auf Grund von (13) erhalten wir also für $\mathfrak{E}^l$ den folgenden Erwartungswert:

$$\mathfrak{E}^l=-\operatorname{grad}\sum_m\frac{e_m\omega_m}{|\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_m|},\tag{17}$$

wo

$$\omega_m=\begin{cases}1 & \text{für } |\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_m|>c|t-t_m|,\\ 0 & \text{„ } |\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_m|<c|t-t_m|.\end{cases}\tag{18}$$

Das vom m-ten Teilchen erzeugte elektrostatische Feld erstreckt sich also nur auf das *Äußere* seines Lichtkegels ($|\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_m| > c|t - t_m|$) und hat dort einen rein Coulombschen Charakter.

Den Beitrag von $\mathfrak{E}^l$ zur Kraft auf das n-te Teilchen haben wir nach (7) durch den Grenzwert $\langle \mathfrak{E}^l \rangle_n$ zu bestimmen. Dazu tragen die übrigen Teilchen ($m \neq n$), sofern sie raumartig zu $\{\mathfrak{x}_n, t_n\}$ liegen, die normalen Coulombkräfte bei, während die gemäß (4) definierte *elektrostatische Rückwirkung des Teilchens auf sich selbst Null ist*, da ja ω_n für alle zeitartigen Vierervektoren $\{\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n = \mathfrak{r},\ t - t_n = \tau\}$ verschwindet; also:

$$\langle \mathfrak{E}^l \rangle_n = -\operatorname{grad}_n \sum_{\substack{m \\ (m \neq n)}} \frac{e_m}{|\mathfrak{x}_n - \mathfrak{x}_m|} \qquad (|\mathfrak{x}_n - \mathfrak{x}_m| > c|t_n - t_m|). \quad (19)$$

Die gesamte auf das n-te Teilchen wirkende Kraft kann somit nach (11), (12) und (7) wie folgt geschrieben werden:

$$\langle \mathfrak{K} \rangle_n = e_n \left\{ -\operatorname{grad}_n \sum_{\substack{m \\ (m \neq n)}} \frac{e_m}{|\mathfrak{x}_n - \mathfrak{x}_m|} + \frac{1}{c} \left\langle -\frac{\partial \mathfrak{A}^{tr}}{\partial t} + [\dot{\mathfrak{x}}_n \operatorname{rot} \mathfrak{A}^{tr}] \right\rangle_n \right\}. \quad (20)$$

Das hier eingehende Feld $\mathfrak{A}^{tr}$ ist eine Superposition ebener transversaler Lichtwellen, deren Amplituden wir uns im Schema der „Photonenzahlen" durch die bekannten Oszillatormatrizen dargestellt denken können.

Das durch Abseparation des elektrostatischen Feldes reduzierte Problem soll nun wieder in Hamiltonscher Form bzw. durch neue Wellengleichungen dargestellt werden, und zwar sollen dabei zur Vereinfachung schon alle Partikelzeiten untereinander gleichgesetzt werden:

$$t_1 = t_2 = \cdots = t_P, \quad (21)$$

während die Feldzeit t noch als unabhängige Variable beibehalten werden soll. Ein Hamiltonoperator, welcher die Bewegung der Teilchen in Übereinstimmung mit der Formel (20) für die Kräfte beschreibt, läßt sich wie folgt bilden:

$$H = \sum_n H_n^0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m \\ (m \neq n)}} \sum_n \frac{e_n e_m}{|\mathfrak{x}_n - \mathfrak{x}_m|} - \frac{1}{c} \sum_n e_n (\dot{\mathfrak{x}}_n \langle \mathfrak{A}^{tr} \rangle_n). \quad (22)$$

In der Tat ist die Rechnung, welche ausgehend von der Wellengleichung[1])

$$\left(H + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t_P} \right) \Psi = 0 \quad (23)$$

[1]) Die Wellenfunktion Ψ hängt ab von den Teilchenvariablen (Ortskoordinaten $\mathfrak{x}_n$ und Spinindizes), von den Feldvariablen (Photonenzahlen) und von der (gemeinsamen) Partikelzeit t_P, dagegen nicht von der Feldzeit t.

zu den Bewegungsgleichungen mit (20) führt, mutatis mutandis dieselbe wie in der einzeitigen Theorie. Infolge des Verschwindens der elektrostatischen Eigenkraft braucht H auch *keinen elektrostatischen Eigenenergieterm* zu enthalten.

Zur störungsmäßigen Lösung von (22), (23) führen wir wie üblich die Wechselwirkung zwischen Teilchen und Lichtwellen als Störungsfunktion ein. Die Wellenfunktion nullter Näherung genüge also der Gleichung:

$$\Big(\sum_n H^0_{n_s} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{m\\(m\neq n)}}\sum_n \frac{e_n e_m}{|\mathfrak{x}_n - \mathfrak{x}_m|} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t_P}\Big)\,\Psi^0_N = 0; \tag{24}$$

der Index N soll hier auf die Werte der Photonenzahlen hindeuten: jedem Wertesystem N soll ein vollständiges System von (normierten) Eigenfunktionen Ψ^0_{Nk} zugeordnet werden. Die Lösung von (22), (23) lautet dann bekanntlich:

$$\Psi = \sum_N \sum_k a_{Nk}(t_P)\,\Psi^0_{Nk}, \tag{25}$$

wo

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\,a_{Nk}}{\mathrm{d}\,t_P} = \int \mathrm{d}Q\;\Psi^{0*}_{Nk}\Big\{\frac{1}{c}\sum_n e_n\,(\dot{\mathfrak{x}}_n\,\langle\mathfrak{A}^{tr}\rangle_n)\Big\}\Big(\sum_{N'k'} a_{N'k'}\,\Psi^0_{N'k'}\Big). \tag{26}$$

Hierbei ist aber zu beachten, daß die rechte Seite in (26) im allgemeinen *nicht* mit

$$\sum_{N'k'} a_{N'k'}\int \mathrm{d}Q\;\Psi^{0*}_{Nk}\Big\{\frac{1}{c}\sum_n e_n\,(\dot{\mathfrak{x}}_n\,\langle\mathfrak{A}^{tr}\rangle_n)\Big\}\,\Psi^0_{N'k'}$$

gleichgesetzt werden darf, da der gemäß (4) auszuführende Grenzübergang $s \to 0$ erst nach Anwendung des Operators $\mathfrak{A}^{tr}$ auf die *vollständige* Eigenfunktion (25) [1]) zu vollziehen ist.

Indem wir die Ordnung im Störungsparameter durch einen oberen Index kennzeichnen, entwickeln wir wie folgt:

$$a_{Nk} = a^{(0)}_{Nk} + a^{(1)}_{Nk} + a^{(2)}_{Nk} + \cdots. \tag{27}$$

Untersuchen wir speziell diejenige Lösung, welche zu

$$a^{(0)}_{N_0k_0} = 1,\quad a^{(0)}_{Nk} = 0 \text{ für } (N,k) \neq (N_0,k_0) \tag{28}$$

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 637.

gehört, so folgt aus (26):

$$\left.\begin{aligned} a^{(1)}_{Nk} &= \frac{i}{\hbar}\int \mathrm{d}t_P \int \mathrm{d}Q\, \Psi^{0\,*}_{Nk}\left\{\frac{1}{c}\sum_n e_n(\dot{\mathfrak{x}}_n\langle\mathfrak{A}^{tr}\rangle_n)\right\}\Psi^0_{N_0k_0} \text{ für } (N,k)\neq(N_0,k_0),\\ a^{(1)}_{N_0k_0} &= \text{const.}\end{aligned}\right\} \quad (29)$$

In dieser Näherung ergibt die Grenzwertbildung gemäß (4) noch nichts Neues gegenüber der einzeitigen Theorie; die $a^{(1)}_{Nk}$ werden bekanntlich von der Form:

$$a^{(1)}_{Nk} = -\frac{1}{\hbar}V_{Nk,N_0k_0}\cdot\frac{e^{i(\nu_{NN_0}+\nu_{kk_0})t_P}}{\nu_{NN_0}+\nu_{kk_0}} + \text{const}, \quad (30)$$

wo die Zahlen $V_{Nk,N'k'}$ die zeitunabhängigen Matrixelemente der Störungsfunktion darstellen. Substituiert man nun aber die $a^{(1)}_{Nk}$ rechterhand in (26) für die a_{Nk}, und führt man dort, entsprechend der obigen Bemerkung, die Summation nach N', k' *vor* dem Grenzübergang $s \to 0$ aus, so erhält man für $a^{(2)}_{Nk}$ bereits Werte, welche von denjenigen der einzeitigen Theorie wesentlich verschieden sind. Dies gilt insbesondere auch von den *Energieeigenwerten* des gestörten Problems; setzen wir nämlich:

$$a_{N_0k_0} = e^{-i\omega t_P}: \quad a^{(0)}_{N_0k_0}=1,\ a^{(1)}_{N_0k_0}=0,\ a^{(2)}_{N_0k_0} = -i\omega t_P,\ \cdots, \quad (31)$$

so wird in „zweiter Näherung" ($\omega = \omega^{(2)} + \cdots$):

$$\hbar\omega^{(2)} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\mathrm{d}\,a^{(2)}_{N_0k_0}}{\mathrm{d}\,t_P} = -\int \mathrm{d}Q\, \Psi^{0\,*}_{N_0k_0}\left\{\frac{1}{c}\sum_n e_n(\dot{\mathfrak{x}}_n\langle\mathfrak{A}^{tr}\rangle_n)\right\}\sum_{Nk} a^{(1)}_{Nk}\,\Psi^0_{Nk}, \quad (32)$$

und der Realteil dieses Ausdrucks stellt die durch die Störung bewirkte Verschiebung des Energieterms N_0, k_0 in der betreffenden Näherung dar. In der einzeitigen Theorie enthält diese Größe $\hbar\omega^{(2)}$ bekanntlich den (unendlich großen) *magnetischen Anteil der Eigenenergie der Teilchen*; in unserer modifizierten Theorie muß dieser Term schon aus Gründen der relativistischen Invarianz herausfallen, da ja auch keine elektrostatische Selbstenergie vorhanden ist. Bemerkenswerterweise erstrecken sich aber die durch die Vorschrift (4) bedingten Änderungen der Rechnung nur auf die Beiträge der Photonen unendlich hoher Energie (kurzwelliges Ende des Lichtspektrums), also nicht etwa auf die Beiträge von „Resonanzstellen"; die Theorie der Strahlungsprozesse (z. B. der Streuung von Licht) bleibt demnach unverändert.

§ 3. Die Eigenenergie des Diracelektrons. Zur Bestätigung und Erläuterung des Gesagten untersuchen wir die Energieeigenwerte eines Elektrons, welches *keinen äußeren Kräften* unterliegt, auf Grund der *Diracschen Wellengleichung*, und zwar in der Näherung (32). Die rechnerischen Grundlagen hierzu finden sich zum Teil schon in einer Arbeit von Waller[1]).

Im ungestörten Zustand N_0, k_0 sei kein Lichtfeld vorhanden (Photonenzahlen $= 0$), und der Impuls des Elektrons sei gegeben ($\Psi^0 =$ ebene Welle, Energie > 0). Zur Berechnung von $\omega^{(2)}$ benötigen wir als „Zwischenzustände" nur diejenigen Zustände N, k, in welchen ein einziges Photon vorhanden ist; dessen Frequenz sei $\nu_{N N_0} = \nu$, sein Wellenzahlvektor $\mathfrak{k} = \frac{\nu}{c} \cdot \mathfrak{n}$ ($|\mathfrak{n}| = 1$). Die in (32) auftretenden Matrixelemente

$$\int \mathrm{d}Q \, \Psi^{0\,*}_{N_0 k_0} \frac{e}{c} \left(\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot \mathfrak{A}^{tr}\,(\mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, t_P + \tau)\right) \Psi^0_{N k}$$

enthalten somit, *vor* der Ausführung des Grenzüberganges $\mathfrak{r} \to 0$, $\tau \to 0$, den Faktor[2]):

$$e^{-i\nu(t_P+\tau)+i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} \cdot e^{-i\nu_{kk_0} t_P} = e^{-i(\nu+\nu_{kk_0})t_P} \cdot e^{-i\nu\left\{\tau - \frac{1}{c}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})\right\}}.$$

Das Neue gegenüber der Wallerschen Rechnung liegt also lediglich im Auftreten des Faktors

$$e^{-i\nu\left\{\tau - \frac{1}{c}(\mathfrak{n}\mathfrak{r})\right\}} = e^{-i\frac{r}{c}s\frac{1}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}}\{\pm 1 - (\mathfrak{n}\mathfrak{q})\}} \tag{33}$$

[vgl. (3)]. An diesem Faktor dürfen wir die gemäß (4) auszuführende Mittelung im $\mathfrak{q}$-Raum, wenn wir noch $\varepsilon \neq 0$ und $s \neq 0$ belassen, zweifellos jetzt schon vornehmen; dadurch geht der Faktor (33) in den folgenden über:

$$I_{s,\varepsilon}(\nu) = \left[\iiint\limits_{|\mathfrak{q}|<1-\varepsilon} \frac{\mathrm{d}\mathfrak{q}_x \mathrm{d}\mathfrak{q}_y \mathrm{d}\mathfrak{q}_z}{(1-|\mathfrak{q}|^2)^2}\right]^{-1} \cdot \iiint\limits_{|\mathfrak{q}|<1-\varepsilon} \frac{\mathrm{d}\mathfrak{q}_x \mathrm{d}\mathfrak{q}_y \mathrm{d}\mathfrak{q}_z}{(1-|\mathfrak{q}|^2)^2} \cos\left(\frac{\nu s}{c}\frac{1}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}}\right) e^{i\frac{\nu s}{c}\frac{(\mathfrak{n}\mathfrak{q})}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}}}. \tag{34}$$

---

[1]) I. Waller, ZS. f. Phys. **62**, 673, 1930.

[2]) Der weitere Faktor $e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{x}_n)}$ ist in das Matrixelement des „retardierten Stromes" aufgenommen zu denken.

Hier läßt sich die Mittelung über die *Richtungen* von $\mathfrak{q}$ (bzw. von $\mathfrak{r}$) in Polarkoordinaten leicht ausführen:

$$I_{s,\varepsilon}(\nu) = \left[\int_0^{1-\varepsilon} \frac{\mathrm{d}\,q\,q^2}{(1-q^2)^2}\right]^{-1} \cdot \int_0^{1-\varepsilon} \frac{\mathrm{d}\,q\,q}{(1-q^2)^{3/2}}$$

$$\cdot \frac{1}{2}\,\frac{c}{\nu s}\left\{\sin\left(\frac{\nu s}{c}\sqrt{\frac{1+q}{1-q}}\right) - \sin\left(\frac{\nu s}{c}\sqrt{\frac{1-q}{1+q}}\right)\right\}^{1}). \quad (35)$$

Im Limes $s = 0$ ($\mathfrak{r} = 0$, $\tau = 0$) ergibt sich natürlich:

$$\lim_{s=0} I_{s,\varepsilon}(\nu) = 1; \quad (36)$$

insbesondere ist also auch

$$\lim_{\varepsilon=0}\left(\lim_{s=0} I_{s,\varepsilon}(\nu)\right) = 1. \quad (37)$$

Die Amplituden erster Näherung $a^{(1)}_{Nk}$ (29) erscheinen nur je mit einem Faktor $\lim I_{s,\varepsilon}(\nu) = 1$ multipliziert, d. h. sie unterscheiden sich überhaupt nicht von den aus der einzeitigen Theorie folgenden Werten. Dagegen stellen sich die Amplituden zweiter Näherung, insbesondere auch $a^{(2)}_{N_0 k_0}$ und die daraus hervorgehende Energiestörung $\hbar\omega^{(2)}$ (32), durch Integrale nach ν dar, welche wir, unter Verwendung der Wallerschen Rechenergebnisse[2]), folgendermaßen schreiben können:

$$\hbar\omega^{(2)} = \lim_{\varepsilon=0}\lim_{s=0}\int_0^\infty \mathrm{d}\,\nu\,(A + B\,\nu)\cdot I_{s,\varepsilon}(\nu); \quad (38)$$

hier sind A und B Konstanten, welche sich durch die „makroskopische Geschwindigkeit" $c\beta$ des Elektrons wie folgt ausdrücken:

$$A = \frac{e^2}{2\pi c}\left\{\frac{1-\beta^2}{\beta}\log\frac{1+\beta}{1-\beta} - 2\right\}, \qquad B = \frac{e^2 h}{\pi m c^3}(1-\beta^2) \quad (39)$$

$$\left(\beta = \frac{c\cdot \text{Impuls}}{\text{Energie}}\right).$$

---

[1]) Führt man $\sqrt{\frac{1+q}{1-q}}$ und $\sqrt{\frac{1-q}{1+q}}$ als Integrationsvariable ein, so kann man (35) noch auf die Form bringen:

$$I_{s,\varepsilon}(\nu) = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\eta}-\eta\right) + \log\eta\right]^{-1}\cdot\int_{\sqrt{\eta}}^{1/\sqrt{\eta}} \mathrm{d}\,\xi\left(1-\frac{1}{\xi^2}\right)\frac{\sin\frac{\nu s}{c}\xi}{\frac{\nu s}{c}}, \quad \text{wo } \eta = \frac{\varepsilon}{2-\varepsilon}.$$

[2]) Vgl. I. Waller, l. c. S. 674 unten $\left(\frac{\nu}{h} = \frac{\nu}{2\pi c}\right)$.

Würden wir in (38) die ν-Integration erst *nach* dem Grenzübergang $s \to 0$ ausführen, so kämen wir auf Wallers divergentes Integral $\int_0^\infty \mathrm{d}\,\nu\,(A + B\,\nu)$ zurück. Konsequenterweise müssen wir aber, wie wiederholt betont wurde, die ν-Integration [d. h. die Summation nach N in (32)] an *erster* Stelle ausführen; nach (35) handelt es sich dabei um Integrale der Form

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\,\nu \left(A\frac{1}{\nu} + B\right)\{\sin a\,\nu - \sin b\,\nu\},$$

wo a und b das gleiche Vorzeichen haben[1]). Der mit A multiplizierte Term verschwindet identisch, d. h. für alle in Betracht kommenden Werte von $\mathfrak{q}$ und s; folglich liefert er auch im Limes $s = 0$, $\varepsilon = 0$ keinen Beitrag zur Energiestörung. Dieser A-Term entsprach aber gerade der *Energie des vom Teilchen mitgenommenen Feldes, unter Abzug der elektrostatischen Energie*; somit haben wir verifiziert, daß *auch dieser Bestandteil der Selbstenergie des Elektrons in unserer Fassung der Theorie verschwindet.* Dagegen divergiert das mit B multiplizierte Integral $\int_0^\infty \mathrm{d}\,\nu\,\{\sin a\,\nu - \sin b\,\nu\}$ nach wie vor; es hilft auch nichts, das ν-Spektrum vorläufig „abzuschneiden", denn läßt man am Schluß der Rechnung die Abschneidestelle ins Unendliche rücken, so ergibt sich im Limes $s = 0$ für $\hbar\omega^{(2)}$ doch wieder ein unendlicher Grenzwert.

Dieses Ergebnis für die Selbstenergie ist völlig analog den im I. Teil dieser Arbeit bezüglich der Eigenkraft erhaltenen Aussagen. In der Tat konnten wir dort den der *elektromagnetischen Trägheit* des Elektrons entsprechenden Bestandteil der Eigenkraft eliminieren, hier den ihr zugeordneten Bestandteil der Eigenenergie. Andererseits enthielt die Eigenkraft des Diracelektrons immer noch einen unendlichen Term, welcher mit dem hier übriggebliebenen B-Term[2]) das gemein hat, daß er ungerade in $1/c$ ist und daß er, bei Abwesenheit äußerer Kräfte, im klassischen Grenzfall ($\hbar = 0$) verschwindet[3]). Von einer befriedigenden relativistischen Quantentheorie des Elektrons wird man verlangen müssen, daß auch dieser B-Term eliminiert oder doch wenigstens auf einen endlichen Betrag reduziert werde.

[1]) Dagegen würden a und b verschiedene Vorzeichen erhalten haben, wenn wir uns in (1) für raumartige Grenzlagen des Vierervektors $\{\mathfrak{r}, \mathfrak{r}\}$ entschieden hätten!

[2]) Nach einer Bemerkung von W. Pauli kann dieser der Energie des Elektronenspins zugeordnet werden.

[3]) Nämlich dann, wenn man bei abgeschnittenem Spektrum zur Grenze $\hbar = 0$ übergeht und nachher die Abschneidestelle ins Unendliche rücken läßt.

Messung der Lichtausbeute im Argon- und Quecksilberspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß.

Von **Otto Fischer** in Jena.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1933.)

Es wurden die Anregungsfunktionen der Linien der violetten Gruppe des Argonbogenspektrums und einer Anzahl von blauen Argonfunkenlinien bei geringem Druck gemessen. Gesetzmäßigkeiten, die von anderen Autoren in früheren Arbeiten aufgestellt worden sind, konnten bestätigt werden. Es wurde noch die Druckabhängigkeit der Intensität der Argonfunkenlinien in einem Druckintervall von 5 bis 25/1000 mm untersucht. Im Anschluß an eine geeichte Wolframbandlampe konnte das Intensitätsverhältnis im blauen Teil des Argonspektrums ermittelt werden. Das Hauptziel der Arbeit war, die absolute Ausbeute der gemessenen Argonlinien und der Quecksilberlinie $\lambda = 4358$ zu bestimmen. Dies wurde nach zwei Methoden durchgeführt. Zunächst wurde die Bestimmung der absoluten Ausbeute an die Messungen von W. Hanle und W. Schaffernicht im Quecksilber angeschlossen. Dann wurde noch eine neue Methode ausgearbeitet: Die Strahlungsintensität des Elektronenstoßrohres wurde durch direkten Vergleich mit der bekannten Strahlungsintensität einer geeichten Wolframbandlampe erhalten. Trotz der verschiedenen Meßmethoden stimmen die erhaltenen Ergebnisse gut überein.

Anregungsfunktionen der Argonlinien.

Einleitung und Experimentelles. Nach der Elektronenstoßmethode, wie sie zuerst von J. Franck und G. Hertz[1]) benutzt, und die später von W. Hanle[2]) zu der jetzt üblichen Doppelfeldmethode ausgearbeitet wurde, haben verschiedene Autoren die Anregungsfunktionen der Spektrallinien von Hg[3]), Cd und Zn[4]), He[5]), Na[6]) und Ne[7]) gemessen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, ein linienreiches Spektrum, das des Argons, zu untersuchen.

Die Messungen wurden in einem Elektronenstoßrohr mit Doppelfeldanordnung ausgeführt, wie es für ähnliche Messungen im He und Hg von W. Hanle und W. Schaffernicht (l. c.) ausführlich beschrieben wurde. Der metallische Aufbau des Elektronenstoßrohres war zunächst aus Nickel.

---

[1]) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 512, 1914.
[2]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.
[3]) W. Hanle, Naturwissensch. **15**, 832, 1927; W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930.
[4]) K. Larché, ZS. f. Phys. **67**, 440, 1931.
[5]) W. Hanle, ebenda **56**, 94, 1929; O. Thieme, ebenda **78**, 412, 1932.
[6]) G. Haft, ZS. f. Phys. **82**, 73, 1933.
[7]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **65**, 512, 1930.

Nachdem es sich aber durch Aufnahme von Stromgegenspannungskurven gezeigt hatte, daß die Geschwindigkeit der Elektronen bei Verwendung von Kupfer als Anodenmaterial wesentlich einheitlicher war als bei einem Nickelaufbau, wurde derselbe später aus Cu angefertigt. Um den Einfluß von Sekundärelektronen weitgehendst zu vermeiden, wurde die Versuchsanordnung noch folgendermaßen abgeändert. Bei der üblichen Anordnung für Elektronenstoßversuche gehen von einer Äquipotentialkathode Elektronen aus, die durch ein zwischen Kathode und einer ersten Anode A_1 angelegtes Feld vorbeschleunigt werden. Durch ein zweites Feld zwischen A_1 und einer zweiten Anode A_2 werden die Elektronen auf die gewünschte Geschwindigkeit entweder abgebremst oder weiter beschleunigt. Die Elektronen gelangen dann durch den feldfreien Raum auf die Auffangelektrode, die als Faradaykäfig ausgebildet ist. Diese Anordnung wurde hier folgendermaßen abgeändert. Zwischen A_2 und dem Auffänger A_3 befand sich eine weitere Elektrode, die das gleiche Potential wie A_2 bekam. Zur Vermeidung von Sekundärelektronen, die an den Rändern der Anodenblenden ausgelöst werden können, wurde der Elektronenstrahl durch ein longitudinales Magnetfeld von 150 bis 250 Gauß (je nach Bedürfnis) gebündelt. Der Einfluß der am Auffänger ausgelösten Sekundärelektronen wurde durch eine Zusatzbeschleunigung von 10 Volt zwischen Auffänger und A_2 behoben. Fig. 1 zeigt Anordnung und Schaltschema. Die Schraffierungen bedeuten den Isolierstoff (Quarz).

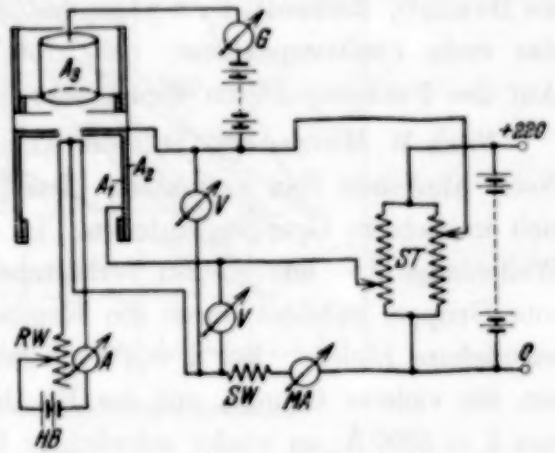

Fig. 1. Anordnung und Schaltschema.

Der metallische Aufbau war auf einem Dewarstück mit entsprechenden Drahtzuführungen mittels Klemmen montiert und befand sich in einem etwa 50 cm langen Glasrohr mit einer lichten Weite von rund 6 cm. Das Rohr befand sich ständig an einer Hochvakuumapparatur, wodurch es möglich war, den Druck beliebig zu variieren.

Die Aufnahmen wurden mit einem Dreiprismenglasspektrographen der Firma Carl Zeiss gemacht. Die Dispersion des Apparates betrug im blauen Spektralgebiet 0,03 mm pro Å, war also für die Auflösung des blauen Argonspektrums ausreichend. Die Lichtstärke 1 : 4,5 der Kamera

war hinreichend groß. Je nach Gasdruck und Intensität der zu messenden Linie dauerte eine Aufnahmereihe bis zu 18 Stunden. Während dieser Zeit mußten Strom und Spannung konstant gehalten werden. Für sämtliche Aufnahmen wurden Lumière Opta-Platten verwendet, die wegen ihrer hohen Empfindlichkeit im Spektralgebiet der blauen Argonlinien besonders geeignet waren. Eine sehr gute Reproduktion einer Aufnahmereihe des Argonspektrums bei verschiedener Elektronengeschwindigkeit findet sich in der ZS. f. wiss. Photographie[1]).

Zum Zwecke des Intensitätsvergleichs wurde auf jede Platte das kontinuierliche Spektrum des positiven Kraters einer Kohlebogenlampe mittels der Stufenblendenanordnung nach G. Hansen[2]) in acht verschiedenen Helligkeitsstufen photographiert.

Anregungsfunktionen der Bogenlinien. Das Argonspektrum wird allgemein eingeteilt in das „blaue" und das „rote" Spektrum. Nach de Bruin[3]), Russell, Compton und Boyce[4]) ist das „blaue" Spektrum das erste Funkenspektrum, das „rote" Spektrum das Atomspektrum. Auf das Funkenspektrum wird später eingegangen werden.

Nach W. Meissner[5]) läßt die Anlage des Atomspektrums einen dem Neon ähnlichen Bau vermuten. Das ganze „rote" Argonspektrum läßt sich in mehrere Gruppen einteilen. Im roten Spektralgebiet bis etwa zur Wellenlänge $\lambda = 6677$ liegen verhältnismäßig starke Linien; das ist die rote Gruppe, gebildet durch die Kombination $1\,s_i - 2\,p_k$. Dann folgen schwächere Linien. Bei $\lambda = 4702$ Å setzt wieder eine stärkere Gruppe ein, die violette Gruppe, mit der Kombination $1\,s_i - 3\,p_k$, worauf dann von $\lambda = 3800$ Å an wieder schwächere Linien folgen. Diese schwächeren Linien lassen sich nach Meissner (l. c.) ebenfalls in Gruppen fassen und bilden die Nebenserien des Argonspektrums.

Beobachtungen im Argon, aus denen man schon auf die Anregungsfunktion von Linien schließen kann, gehen auf Love und Rose[6]), Déjardin[7]), Horton und Davies[8]) zurück. Genauere Messungen mit der Elektronenstoßmethode, jedoch bisher nur zur Bestimmung der Anregungs-

[1]) O. Fischer u. W. Hanle, ZS. f. wissensch. Photographie **30**, 141, 1931.
[2]) G. Hansen, ZS. f. Phys. **29**, 356, 1924.
[3]) T. L. de Bruin, ebenda **48**, 62, 1928; **51**, 108, 1928.
[4]) H. N. Russell, K. C. Compton u. J. C. Boyce, Phys. Rev. (2) **32**, 179, 1928.
[5]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **39**, 172, 1926; **40**, 839, 1927.
[6]) P. Love u. D. C. Rose, Trans. Roy. Soc. Canade (III) **18**, 313, 1924.
[7]) G. Déjardin, C. R. **172**, 1347, 1482, 1921; **178**, 1069, 1924.
[8]) F. Horton u. A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 131, 1922.

spannungen der einzelnen Linien des „roten" und „blauen" Argonspektrums als Prüfung der Bohrschen Atomtheorie, sind dann von B. Schulze[1]) gemacht worden.

Nach der sauberen Doppelfeldmethode, und zwar mit den erwähnten verschiedenen Anordnungen, wurden die Argonbogenlinien der $1\,s_i - 3\,p_k$-Kombination gemessen. Die Anregungsfunktionsmessungen ergaben innerhalb der Meßgenauigkeit Übereinstimmung der mit Ni- und Cu-Aufbau erhaltenen Kurven. Meine Ergebnisse über A. F. der gemessenen Argonbogenlinien sind in den Fig. 3 bis 7 dargestellt. Man kann deutlich drei

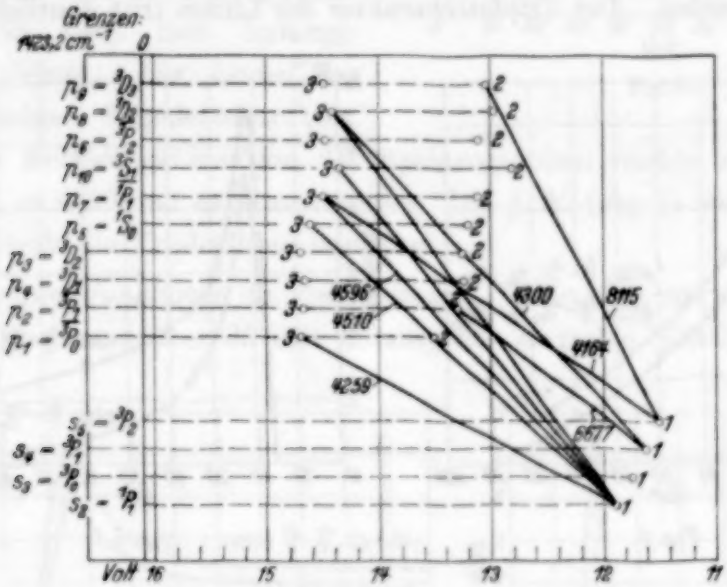

Fig. 2. Termschema des Argonbogenspektrums.

Typen der Anregungsfunktionskurven unterscheiden: solche vom Charakter der Triplettlinien, Singulettlinien und Interkombinationslinien.

In fast allen Arbeiten findet man die alte Paschensche[2]) Termbezeichnung. F. Hund[3]) hat eine Deutung der s- und p-Terme gegeben. Der Zusammenhang zwischen alter und neuer Bezeichnung ist aus Fig. 2 zu entnehmen.

Bemerkung zu Fig. 2. Das Argonspektrum hat bekanntlich zwei Seriengrenzen ($^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$). Von den s-Termen gehören $^3P_0$ und $^3P_1$ zur höheren Grenze mit $j = \frac{1}{2}$, $^1P_1$ und $^3P_2$ zur tieferen mit $j = {}^3/_2$. Von den p-Termen gehen $^3P_0$, $^3P_1$, $^3D_1$, $^3D_2$ zur höheren, $^1S_0$, $^1P_1$, $^3S_1$, $^3P_2$, $^1D_2$, $^3D_3$

[1]) B. Schulze, ZS. f. Phys. **56**, 378, 1929.
[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; **63**, 211, 1920.
[3]) F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 304, 1925.

zur niedrigen Grenze. Um die p-Terme $^1P_1$ und $^3P_2$ von den s-Termen $^1P_1$ und $^3P_2$, die zur selben Seriengrenze gehen, und die p-Terme $^3P_0$ und $^3P_1$ von den s-Termen $^3P_0$ und $^3P_1$, die ebenfalls zu derselben, der höheren Seriengrenze, gehören, unterscheiden zu können, seien die p-Terme mit einem Querstrich versehen.

Die Linien der $^3S_1$-Zustände (Fig. 3) gehören bei Elektronenstoßanregung zu den schwächsten des Argonspektrums. Ihre absolute Ausbeute wurde nicht bestimmt. Die Ordinaten ihrer Anregungsfunktionskurven konnten daher nur in einem beliebig gewählten Maßstab der Intensitäten angegeben werden. Der Triplettcharakter der Linien tritt deutlich hervor.

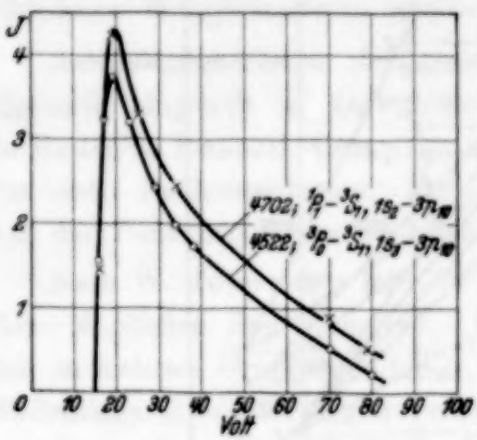

Fig. 3.

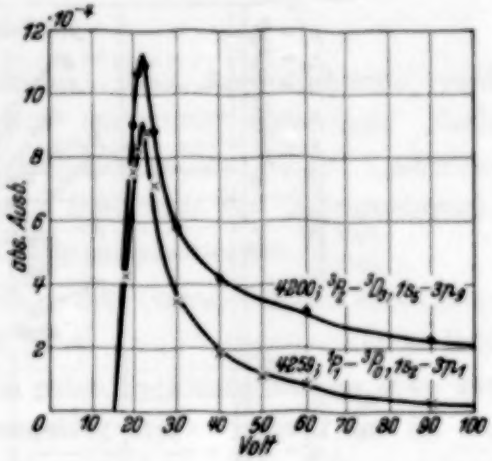

Fig. 4.

Von den Linien des $^3D_3$-Terms konnte nur eine Linie gemessen werden, und zwar $\lambda = 4200$ Å, die mit eine der stärksten Linien des Argonbogenspektrums ist. Weitere Linien mit diesem Anfangszustand liegen entweder zu weit im roten oder zu weit im kurzwelligen Spektralgebiet; dort ist sowohl die Empfindlichkeit der Optaplatte, wie auch die Durchlässigkeit des Spektralapparates zu gering. In Fig. 4 ist noch die A. F. von $\lambda = 4259$ gezeichnet, die nahezu mit $\lambda = 4200$ übereinstimmenden Triplettcharakter zeigt.

Die in der violetten Gruppe der Argonlinien auftretenden und auch gemessenen Singulettlinien gehen leider alle von verschiedenen Zuständen aus, so daß die Übereinstimmung der A. F.-Kurven innerhalb einer Serie nicht untersucht werden konnte. Immerhin zeigte es sich (Fig. 5), daß die beobachteten Singulettlinien ähnlichen Kurvencharakter besitzen. Im Gegensatz zu den Triplettlinien ist ihr Anregungsfunktionsmaximum breiter und liegt einige Volt oberhalb der Anregungsspannung der ent-

sprechenden Linien. Aus Intensitätsgründen konnte jedoch nur für die Linie $\lambda = 4510$ die absolute Ausbeute (a. A.) bestimmt werden. Für die anderen Linien der Fig. 5 gilt ein beliebiger Maßstab.

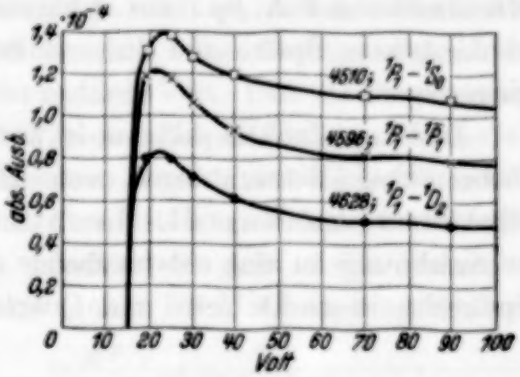

Fig. 5.

Linien vom Typ der Interkombinationslinien im Argonspektrum gehören zu den stärksten Bogenlinien. Der Verlauf ihrer A. F. bestätigt wieder, daß sich die Form der Anregungsfunktionskurve nach dem Anfangsniveau richtet. Die Linien der Fig. 6 zeigen Singulettcharakter.

Das Auflösungsvermögen des Spektrographen reichte nicht aus, die Linien $\lambda = 4190$ und 4191 zu trennen. Die A. F. (Fig. 7) wird im wesentlichen durch die Triplettlinie bestimmt.

Anregungsfunktionen der Funkenlinien. Wenn man mit der beschleunigenden Spannung über 35 Volt hinausgeht, so treten plötzlich sehr viele

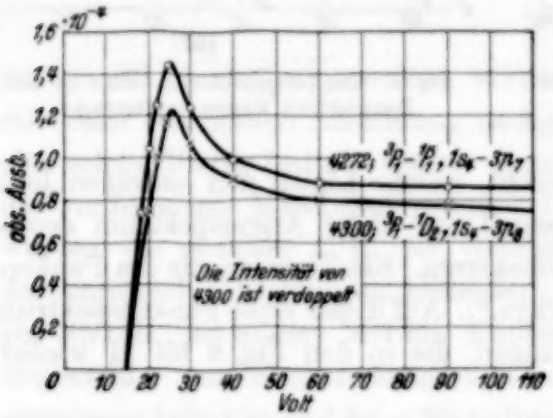

Fig. 6. Die Intensität von 4300 ist verdoppelt.

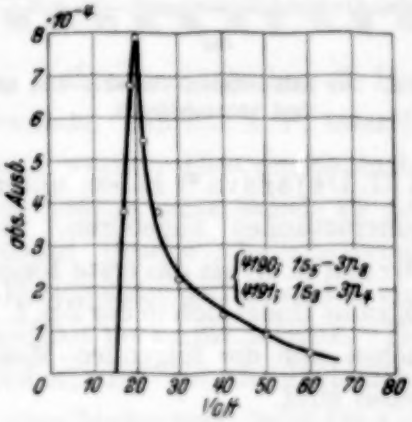

Fig. 7.

neue Linien im Spektrum auf, schon äußerlich kenntlich an dem Farbwechsel des Stoßleuchtens von Rotviolett zu Blauviolett, das bei noch höheren Spannungen in tiefes Himmelblau übergeht. Das Leuchten der Argonatome bei hohen Voltgeschwindigkeiten ist größtenteils Funkenlinienleuchten. Die Tabelle 3 gibt die von B. Schulze[1]) ermittelten Anregungsspannungen einiger Funkenlinien; viele andere sind hier grob bestimmt worden. In Tabelle 3 (siehe weiter unten) sind die Wellen-

[1]) B. Schulze, a. a. O.

länge, Termbezeichnung und die Anregungsspannungen einiger Argonfunkenlinien eingetragen; und zwar sind in der vorletzten Spalte die Mittelwerte der A. Sp. aus mehreren Spektrogrammen wiedergegeben; in der letzten Spalte sind die von B. Schulze genau gemessenen Werte eingetragen.

Das Argonfunkenspektrum ist von de Bruin[1]) vertermt. Auf Grund theoretischer Betrachtungen von Hund[2]), sowie von Beobachtungsergebnissen von Russell, Compton und Boyce[3]) ordnet de Bruin in Anlehnung an das entsprechende Spektrum des Neons das Argon II-Spektrum in ein Dublett- und Quartettsystem ein. L. Bloch, E. Bloch

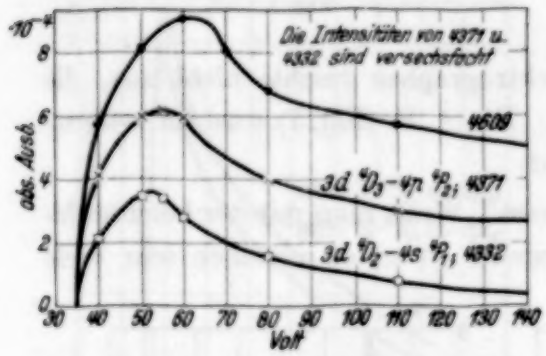

Fig. 8. Die Intensitäten von 4371 und 4332 sind versechsfacht.

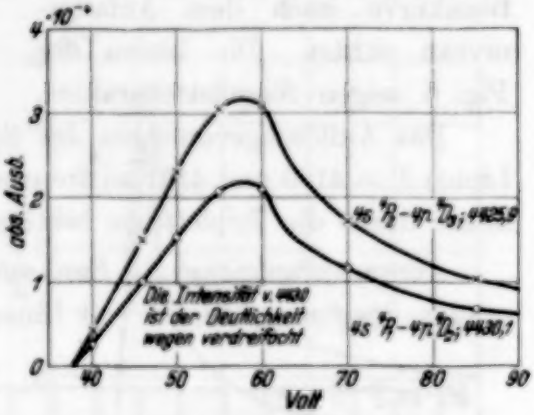

Fig. 9. Die Intensität von 4430,1 ist der Deutlichkeit wegen verdreifacht.

und G. Déjardin[4]) haben untersucht, welche Linien den einzelnen Ionisationszuständen angehören. Speziell das blaue Argonspektrum deutet de Bruin (l. c.) als das erste Ionenspektrum. Ein Termschema des Funkenspektrums findet sich in der ZS. f. Phys.[5]). Auf dieses erste Funkenspektrum beziehen sich die folgenden Messungen, die in den Fig. 8 bis 11 wiedergegeben sind.

Es lassen sich deutlich zwei Typen von Anregungsfunktionskurven im Argon II-Spektrum erkennen: Dublett- und Quartettlinien. Fig. 11 bringt zum Vergleich eine Dublett- und eine Quartettlinie. Somit läßt sich nun auch neben der Zeemaneffektanalyse allein am Anregungsfunktionscharakter eine Linie als Dublett- oder Quartettlinie erkennen.

---

[1]) T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **48**, 62, 1928; **51**, 108, 1928.
[2]) F. Hund, ebenda **34**, 305, 1925.
[3]) H. N. Russell, K. C. Compton u. J. C. Boyce, Phys Rev.. **39**, 172, 1926; **40**, 839, 1927.
[4]) L. Bloch, E. Bloch u. G. Déjardin, Ann. d. Phys. **2**, 461, 1924.
[5]) T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **51**, 117, 1928.

Diskussion der Anregungsfunktionen. Im folgenden soll die Frage diskutiert werden, wie weit die hier gemessenen Anregungsfunktionen reell sind. Die Versuchsbedingungen sind ja nicht so, daß mit Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit gearbeitet wird. Die Geschwindigkeit der Elektronen erstreckt sich vielmehr über mehrere Volt. Daß die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen die A. F. wesentlich fälscht, hat Michels[1]) behauptet und bei den von ihm gemessenen Kurven eine solche Korrektur angebracht, daß der Charakter der A. F. vollständig verändert wird. Sowohl Triplett-, wie Singulettlinien erhalten ein ganz steiles Maximum der A. F. kurz hinter der Anregungsspannung. Diese Behauptung Michels

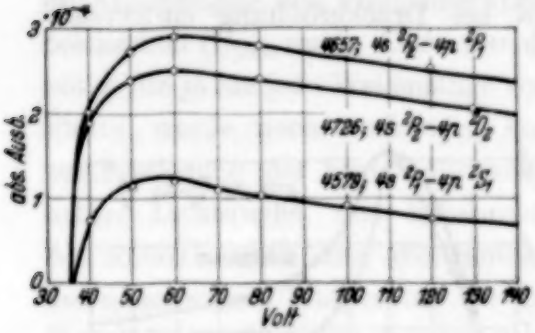

Fig. 10.

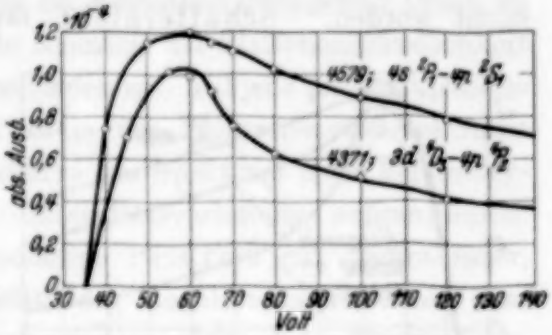

Fig. 11. Vergleich Dublett—Quartett.

ist von W. Hanle angezweifelt worden, und neuerdings hat G. Haft[2]) mit einer besonderen Anordnung nachgewiesen, daß die A. F. tatsächlich eine solche Breite besitzt, wie sie gemessen wurde. Dies dürfte auch für die vorliegenden Messungen gelten. Um jedoch ganz sicher zu gehen, wurden die gleichen A. F. bei verschiedener Geschwindigkeitsverteilung der anregenden Elektronen gemessen. Dies gelang dadurch, daß einmal ein Nickel-, das andere Mal ein Kupferaufbau verwandt wurden. Durch Gegenfelder war nämlich festgestellt worden, daß die Geschwindigkeitsverteilung beim Cu- und beim Ni-Aufbau verschieden war; beim Cu-Aufbau war sie einheitlicher. Trotzdem waren die Anregungsfunktionen in beiden Fällen gleich. Wir dürfen daher annehmen, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen tatsächlich keinen so starken Einfluß auf die Gestalt der A. F. ausübt, wie von Michels behauptet wird.

Druckbeeinflussung der Anregungsfunktion. Für den Verlauf der A. F. war es wesentlich, daß innerhalb einer Meßreihe Gasdruck und Dichte des Elektronenstromes im Anregungsrohr konstant gehalten wurden, da die Intensität des Leuchtens stark von beiden Faktoren beeinflußt

[1]) W. C. Michels, Phys. Rev. **36**, 1362, 1930.
[2]) G. Haft, ZS. f. Phys. **82**, 73, 1933.

wird. Bei Steigerung von Druck und Stromdichte bilden sich sehr leicht Raumladungen aus, die die Anregungsbedingungen nicht mehr übersehen lassen und den Verlauf der A. F. sehr fälschen können. Zu beachten ist außerdem, daß der Weg der Elektronen im Anregungsrohr kleiner sein muß als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, damit für einen einmaligen Stoß der Elektronen garantiert ist. Wenn man den Gasdruck erhöht, wird die freie Weglänge kleiner, die Wahrscheinlichkeit für mehrfaches Stoßen größer.

Die Abhängigkeit der Anregungsfunktion vom Druck und von der Stromdichte ist von W. Schaffernicht[1]) und anderen Autoren[2]) untersucht worden. Schaffernicht fand bei Druckerhöhung eintretende

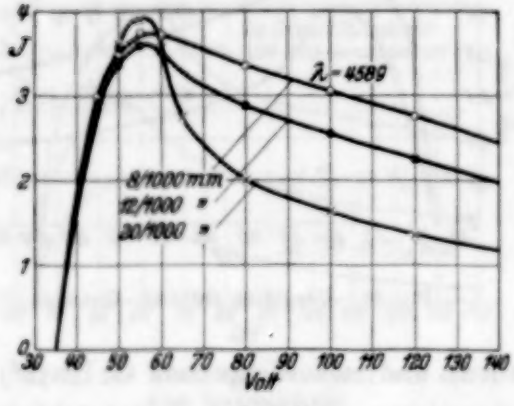

Fig. 12.

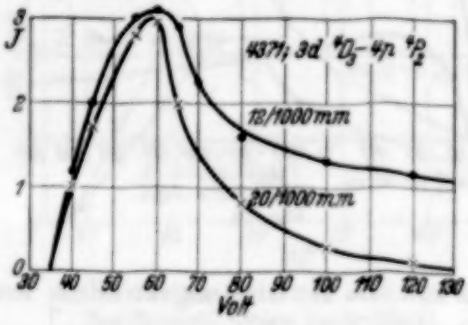

Fig. 13.

Verflachung und bei weiterer Steigerung des Druckes gänzliches Verschwinden der Maxima, sowohl bei Singulett- wie auch bei Triplettlinien. In vorliegender Arbeit wurde die Druckabhängigkeit der A. F. an Argonfunkenlinien in einem Druckintervall zwischen $^{5}/_{1000}$ und $^{25}/_{1000}$ mm gemessen (siehe Fig. 12 und 13).

Zwischen $^{5}/_{1000}$ und $^{14}/_{1000}$ mm Argondruck ändert sich die A. F. nicht. Bei höherem Druck tritt ein merkwürdiger, dem Schaffernichtschen Befund entgegengesetzter Effekt auf. Während die Quartettlinien ihren Anregungsfunktionscharakter nur wenig ändern, wird die Anregungsfunktion der Dublettlinien immer schmäler und nimmt etwa die Gestalt der Quartettlinien an. Ferner ändert sich das Intensitätsverhältnis im Spektrum beim Übergang zu höheren Drucken zugunsten der Quartett-

[1]) W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930.

[2]) W. Elenbas, ebenda **59**, 289, 1930; M. G. Peteri u. W. Elenbas, ebenda **54**, 92, 1929; L. S. Ornstein, H. C. Burger u. W. Kapuscinski, ebenda **51**, 34, 1928.

linien. Druyvesteyn[1]) beobachtete eine ähnliche Erscheinung bei Vergrößerung der Stromdichte. Er fand, daß die Intensität der Quartettlinien im Argon-Niedervoltbogen gegen das Glimmlicht viel größer ist als die der Dublettlinien.

Intensitätsverhältnisse im Argonspektrum.

Die Verhältnisse der Linienintensitäten im Argonspektrum sind bisher nur für die $1s - 3p$-Kombinationen von T. Barends[2]) gemessen worden, und zwar bei einem hohen Druck (ungefähr 4 mm). Es war daher das Ziel eines weiteren Teils der vorliegenden Arbeit, das I. V. im Argonbogen- und Funkenspektrum bei wesentlich geringerem Druck zu bestimmen ($^8/_{1000}$ mm). Dazu war die Kenntnis der Plattenempfindlichkeit nötig, die ja für jede Wellenlänge verschieden ist. Auf jede photographische Platte wurde nach vorheriger Aufnahme des Elektronenstoßspektrums zur Festlegung der Empfindlichkeitskurve das Spektrum einer kontinuierlichen Lichtquelle mit bekannter Intensitätsverteilung aufgenommen. Als solche diente eine Wolframbandlampe PTR 1752 mit Quarzfenster, deren schwarze Temperatur im Lichte des Rotfilters aus Jenaer Glas F 4512 in Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gemessen worden war. Im vorliegenden Falle wurde die Lampe mit 10,1 Amp. belastet. Bei dieser Stromstärke hat das Wolframband eine Temperatur von 1700^0 C $= 1973^0$ abs. Daraus wurde nach dem Wienschen Gesetz die Strahlungsenergie in Abhängigkeit von der Wellenlänge berechnet. Bei der Zeichnung der Energiekurve als Funktion der Wellenlänge mußte noch berücksichtigt werden, daß das Emissionsvermögen von Wolfram mit fallender Wellenlänge steigt. Infolge der vermehrten Strahlung im Blau hat dann das Licht die Farbe der Hohlraumstrahlung einer höheren Temperatur. Aus einer Arbeit von Worthing[3]) konnte das mittlere Emissionsvermögen für die in Frage kommende Temperatur 1973^0 abs. zwischen

$$\lambda = 6{,}65 \cdot 10^{-5}\,\text{cm} \text{ zu } 0{,}4354$$

und

$$\lambda = 4{,}67 \cdot 10^{-5}\,\text{cm} \text{ zu } 0{,}4695$$

entnommen werden. Die beide Werte verbindende Kurve wurde als linear verlaufend angenommen. Für jede Wellenlänge ergab sich daraus der

---

[1]) M. J. Druyvesteyn, ebenda **64**, 781, 1930.
[2]) T. Barends, Physica **11**, 275, 1931.
[3]) A. H. Worthing, Handb. d. Phys. XIX, S. 43.

Korrektionsfaktor, mit dem die entsprechenden Werte aus der Energieverteilungskurve multipliziert werden mußten. Außerdem war bei der Zeichnung der Energiekurve — man will ja ein Kontinuum mit einem Linienspektrum vergleichen — noch die wachsende Dispersion des Spektrographen für kurzwelligeres Licht zu berücksichtigen.

Für die Bestimmung der relativen Intensitäten war es weiterhin von Wichtigkeit, das Kollimatorobjektiv so weit abzublenden, daß alle Strahlen nach der Zerlegung durch die Prismen auch in die Kamera gelangten, was von vornherein bei voll ausgenutzter Kollimatoröffnung infolge der relativ großen Dispersion der drei Prismen nicht der Fall war. Die maximale Größe der Blende wurde visuell zu $1 \cdot 2{,}8\,\mathrm{cm}^2$ ermittelt. Tabelle 1 zeigt das so gemessene I. V. der $(1s - 3p)$-Kombination des Argonspektrums bei niedrigem Druck und gestattet einen Vergleich mit dem I. V. dieser Linien bei hohem Druck [von T. Barends[1]) gemessen] und im Geisslerrohr.

Tabelle 1.

Wellenlänge	Termbezeichnung	Relative Intensität im Elektronenstoßrohr bei 20 Volt	Relative Intensität aus Arbeit von Barends	Relative Intensität im Geisslerrohr
4158	$1s_5 - 3p_6$	38,2	106	111,3
4164	$1s_5 - 3p_7$	6,8	10	16,3
4181	$1s_3 - 3p_2$	7,8	13	27,5
4190/91	$1s_5 - 3p_8 / 1s_3 - 3p_4$	18,8	31,5	69
4198	$1s_5 - 3p_5$	63,2	35	101
4200	$1s_5 - 3p_9$	100	100	100
4251	$1s_5 - 3p_{10}$	zu schwach	4,3	8,3
4259	$1s_2 - 3p_1$	90,2	28	134,5
4266	$1s_4 - 3p_6$	7,2	18	42,8
4272	$1s_4 - 3p_7$	24,4	30	81
4300	$1s_4 - 3p_8$	19,8	23	60
4333/35	$1s_2 - 3p_{10} / 1s_2 - 3p_2$	6,4	9,9	—
4345	$1s_2 - 3p_4$	6,6	5,8	—
4510	$1s_2 - 3p_5$	40,8	11	53
4522	$1s_3 - 3p_{10}$	zu schwach	2,9	—

Die Abweichungen des Intensitätsverhältnisses bei niedrigem und hohem Druck lassen sich einleuchtend erklären, wenn man bedenkt, daß bei hohem Druck irgendein Zustand leicht in andere Zustände verwandelt werden kann; von diesen umgewandelten Zuständen gehen aber andere Linien aus, die schließlich von der, dem ursprünglichen Übergang angehörigen Linie, ganz verschiedene A. F. besitzen können. So ist auch einzusehen, daß das I. V. irgendwelcher Linienpaare vollkommen umgewertet auftreten

[1]) T. Barends, a. a. O.

kann. Noch komplizierter als bei Elektronenstoßversuchen mit wohldefinierter Elektronengeschwindigkeit und vorgegebenem niedrigem Druck liegen die Verhältnisse in der Geisslerröhre. Obwohl das Leuchten der positiven Säule wohl überwiegend reine Stoßanregung ist, kommen so viel störende Einflüsse dazu, daß sich die Erscheinungen kaum übersehen lassen. Abgesehen von dem hohen Druck ist auch die Stromdichte meist groß, wodurch Raumladungen und Feldverzerrungen verursacht werden. Bei hohem Druck und großer Stromdichte ist außerdem die Wahrscheinlichkeit für stufenweise Anregung groß.

Das Verhältnis der Intensität von Bogen- zu Funkenlinien ist bisher nur wenig untersucht worden. Thieme[1]) hat die Heliumfunkenlinie $\lambda = 4686$ gemessen und findet eine im Vergleich zu Heliumbogenlinien geringe Anregung. Der Grund hierfür liegt wohl in den für Helium besonderen Anregungsbedingungen. Zum Teil ganz andere Verhältnisse ergeben sich aus den Messungen von K. Larché[2]). Das Verhältnis der Intensitäten der Cadmiumfunken-Resonanzlinien zu der Cadmiumbogen-Resonanzlinie ist ungefähr 25 : 1. Ein Vergleich der Intensitäten der Linien der ersten Nebenserie von Cadmium und Zink mit den Intensitäten der entsprechenden Funkenlinien ergibt etwa das Verhältnis 20 : 1. Dagegen von wesentlich größerer Intensität sind die von verkehrten Termen ausgehenden Funkenlinien. Sie weisen ungefähr die gleiche Ausbeute auf wie die stärksten Bogenlinien.

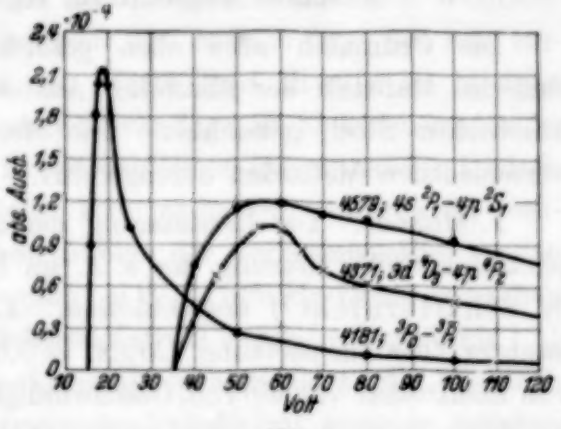

Fig. 14.

Es war daher interessant, das Intensitätsverhältnis von Bogen- zu Funkenlinien bei Argon genauer zu untersuchen. Argon ist für diesen Zweck besonders geeignet, da es im sichtbaren Spektralgebiet neben vielen Bogenlinien auch eine große Anzahl von Funkenlinien besitzt. In Fig. 14 sind zum Vergleich eine Bogen- und zwei Funkenlinien gezeichnet. Wenn man die Linien jeweils bei ihrer Optimalspannung betrachtet, so ist das Verhältnis der in der Fig. 14 wiedergegebenen Bogen- zu Funkenlinien ungefähr 2 : 1. Fig. 14 stellt nur ein herausgegriffenes Beispiel dar. Für

[1]) O. Thieme, ZS. f. Phys. **78**, 412, 1932.
[2]) K. Larché, ebenda **67**, 440 1931.

schwächere Funkenlinien ist das Verhältnis Funken- zu Bogenlinien wesentlich größer, etwa 1 : 10. Für die stärksten Funkenlinien erhält man andererseits sogar im Vergleich zu Bogenlinien 1 : 1. Nun liegt die Optimalspannung der Bogenlinien in bezug auf die der Funkenlinien niedrig. Vergleicht man daher Bogen- und Funkenlinien bei Spannungen über der Anregungsspannung des Funkenspektrums, so erkennt man, daß bei einer großen Anzahl von Linien die Intensität der Bogen- und Funkenlinien fast gleich ist; meist überwiegt sogar die Ausbeute der Funkenlinie. Das heißt aber, daß zum mindesten bei höheren Elektronengeschwindigkeiten die Ionisierung und gleichzeitige Anregung des Ions und die bloße Anregung des Atoms größenordnungsmäßig gleich wahrscheinlich sind.

Absolute Ausbeute im Hg- und Ar-Spektrum.

Die Ordinaten aller oben gezeichneten Anregungsfunktionskurven sind im Maßstab der absoluten Ausbeute, und zwar bezogen auf gaskinetischen Stoß, gezeichnet. Die Messung der a. A. wurde nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt.

1. Methode. Die Bestimmung der absoluten Ausbeute wurde an die photoelektrische Messung der a. A. im Hg-Spektrum von W. Hanle und W. Schaffernicht[1]) angeschlossen. Ein Quecksilber-Argongemisch bekannter Zusammensetzung (Argon = 0,018 mm, Hg = 0,0011 mm) wurde von Elektronen von 60 Volt Geschwindigkeit angeregt. So war es möglich, die Intensitäten zweier Linien von Argon und Quecksilber miteinander zu vergleichen. Zweckmäßig wurden bei der Auswertung zwei möglichst benachbarte Linien [im vorliegenden Falle (Argon) $\lambda = 4371$ und (Hg) $\lambda = 4358$] gewählt, um eventuelle Fehler — verursacht durch die verschiedene Plattenempfindlichkeit für verschiedene Wellenlängen — weitgehendst zu vermeiden. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß die Gase unter verschiedenem Druck standen, und daß außerdem der Stoßquerschnitt von Argon ein anderer ist als der von Quecksilber. Der Halbmesser des Hg-Atoms beträgt $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm, der des Argonatoms $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm. Es wurde deshalb das I. V. beider Linien noch mit dem Verhältnis der Produkte aus Druck und Wirkungsquerschnitt dividiert. Die so umgerechnete Intensität der Linie $\lambda = 4358$ wurde gleich dem von W. Hanle und W. Schaffernicht gemessenen Wert gesetzt. Mit Hilfe der vorher bestimmten Intensitätsverhältnisse im Argonspektrum konnte dann die a. A. für alle Linien angegeben werden. Vermittelst des Verlaufs der Anregungsfunktions-

[1]) W. Hanle u. W. Schaffernicht, Ann. d. Phys. **6**, 905, 1930.

kurven ließ sich die Ausbeute jeder einzelnen Linie bei jeder Voltgeschwindigkeit leicht bestimmen.

Die bisher vorliegenden Werte der absoluten Ausbeute im Helium [1]), Natrium [2]) und Argonspektrum sind alle im Anschluß an den Hanle-Schaffernichtschen Wert für die absolute Ausbeute der Hg-Linie $\lambda = 4358$ gefunden worden (siehe Tabelle 2 und 3). Die Meßmethoden zur Bestimmung der absoluten Ausbeute und die Ergebnisse werden im Handbuch der Radiologie diskutiert [3]). Obwohl der Wert der a. A. für $\lambda = 4358$ einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, ist es doch nicht unbedenklich, ihn als Standardwert zu benutzen. Daher wurde noch eine ganz neue Methode ausgearbeitet, die im folgenden beschrieben wird.

2. *Methode.* Die Bestimmung der absoluten Ausbeute wurde durch direkten Vergleich mit der bekannten Strahlung einer geeichten Wolframbandlampe gemacht. Es ist dies eine neue und doch in ihrer Art sehr einfache Methode, die auf Anregung von Herrn Prof. Hanle im hiesigen Institut ausgearbeitet wurde. Erforderlich war dazu ein Elektronenstoßrohr mit bekannten Dimensionen. Die Feldräume waren gegeneinander konisch begrenzt, um den Stoßraum möglichst klein zu halten, wodurch ein zweimaliger Stoß der Elektronen, schon infolge der verhältnismäßig großen freien Weglänge (die Aufnahmen wurden bei $^{12}/_{1000}$ mm Hg-Druck gemacht), sehr unwahrscheinlich war. Der Elektronenstrahl wurde im Verhältnis 1 : 1 auf den Spalt eines Dreiprismenspektrographen abgebildet, die Spektralaufnahmen sind bei 60 Volt Elektronengeschwindigkeit gemacht worden. Auf derselben Platte wurde das kontinuierliche Spektrum einer geeichten Wolframbandlampe aufgenommen; die Lampe wurde in gleichem Maßstab auf den Spektrographenspalt abgebildet. Die Strahlungsintensität des Elektronenstoßrohres, wie auch die der Wolframbandlampe, ließen sich aus den bekannten Daten berechnen. Durch Vergleich beider ergab sich bei Berücksichtigung ihres Schwärzungsverhältnisses auf der photographischen Platte die absolute Ausbeute.

Im folgenden soll die Messung und Auswertung der absoluten Ausbeute der Quecksilberlinie $\lambda = 4358$ ausführlich beschrieben und durchgerechnet werden:

Die Gesamtstrahlung des Elektronenstoßrohres für eine bestimmte Frequenz ν während der Zeit t_1 beträgt im Raumwinkel ω:

$$J_0 = h \cdot \nu \cdot N_0 \cdot t_1 \cdot W \cdot A \cdot \omega.$$

[1]) O. Thieme, a. a. O.
[2]) G. Haft, a. a. O.
[3]) W. Hanle u. K. Larché, Handb. d. Radiologie Bd. VI, S. 168.

A ist die Ausbeute. N_0 ist die Zahl der pro Sekunde durch den Stoßraum laufenden Elektronen. W ist die Stoßwahrscheinlichkeit im Stoßraum. Galvanometrisch gemessen wurden jedoch nur die Elektronen, die vom Faradaykäfig aufgefangen werden; ihre Zahl sei N^*. N_0 unterscheidet sich von N^* nur sehr wenig und läßt sich durch folgende Überlegung aus N^* leicht berechnen: N_0 Elektronen treten aus der Blendenöffnung A_2 in den Beobachtungsraum. Von diesen mögen N_z Elektronen stoßen und N_1 ohne Stoß den feldfreien Raum passieren. Es ist dann

$$N_0 = N_1 + N_z.$$

N_1 ist aber, wenn s die Länge des Stoßraumes ist und λ die freie Weglänge

$$N_1 = N_0 \cdot e^{-\frac{s}{\lambda}}.$$

Daraus ergibt sich, wenn $s \ll \lambda$ ist

$$N_z = N_0 \cdot W = N_0 \cdot \frac{s}{\lambda}.$$

Um eine Beziehung zwischen N^* und N_0 herzuleiten, braucht man die Winkelverteilung der Elektronen nach erfolgtem Stoß. A. L. Hughes und J. H. McMillen[1]) haben diese Winkelverteilung im Argon bei verschiedenen Voltgeschwindigkeiten der anregenden Elektronen gemessen. Ihrer Kurve für 50 Volt Beschleunigungsspannung (für eine beschleunigende Spannung von 60 Volt scheint die Winkelverteilung nicht gemessen worden zu sein) entnimmt man, daß die Elektronen nach dem Stoß hauptsächlich in einem Winkel von 0 bis etwa 35° zur Stoßrichtung gestreut werden. Bei der benutzten experimentellen Anordnung war zwar die Größe der Blendenöffnungen von A_2 und A_3 bekannt. Hingegen ließen sich keine bestimmten Angaben über die Lage des Stoßzentrums im feldfreien Raum und somit über die Zahl der Elektronen, die nach dem Stoß in den Auffänger gelangten, machen. Wir nehmen an, daß bei dem benutzten Versuchsrohr die Hälfte aller Elektronen, welche einen Stoß erlitten hatten, gemessen wurde. Unter dieser Annahme ist

$$N^* = N_0 - \tfrac{1}{2} N_z$$

und

$$N_0 = \frac{2\lambda N^*}{2\lambda - s}.$$

[1]) A. L. Hughes u. J. H. McMillen, Phys. Rev. **39**, 585, 865, 1932.

Die letzte Gleichung stellt die gewünschte Beziehung zwischen N_0 und N^* dar. Die Berücksichtigung der Winkelverteilung der Elektronen gibt gewissermaßen nur eine Korrektur für N_0. Bei Außerachtlassung obiger Betrachtung würde sich im vorliegenden Falle N_0 um 2% geringer ergeben. Da Elektronenstoßrohr und Wolframbandlampe mit gleichem Achromaten ($F = 9$ cm) auf dem Spektrographenspalt 1 : 1 abgebildet wurden, hob sich der Raumwinkel ω beim Vergleich der Intensitäten heraus.

Die Strahlungsintensität, die in der Zeit t_1 vom Elektronenstoßrohr auf die Spaltkappe des Spektrographen gelangt, ist:

$$J = \omega \cdot h \cdot \nu \cdot N_0 \cdot \frac{s}{\lambda} \cdot A \cdot t_1 \text{ Erg.}$$

Nun war das Abbildungsverhältnis im benutzten Spektrographen ebenfalls 1 : 1, infolgedessen ist die Strahlung, die in der Zeit t_1 auf die photographische Platte von der Fläche $H \cdot b$ fällt:

$$J^* = J \cdot \frac{\text{Spaltfläche}}{\text{Elektronenstrahlfläche}},$$

$$= J \cdot \frac{H \cdot b}{s \cdot d},$$

wenn d die Breite des Elektronenstrahls ist.

Zahlenmäßig ergaben sich für die Hg-Linie $\lambda = 4358$ folgende Daten: Ein Lichtquant $h \cdot \nu$ der Wellenlänge $\lambda' = 4358$ hat eine Energie

$$h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda'} = \frac{6{,}55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{4{,}358 \cdot 10^{-5}} = 4{,}5 \cdot 10^{-12} \text{ Erg.}$$

Der am Galvanometer gemessene Auffängerstrom betrug $41{,}42 \cdot 10^{-6}$ Amp. Daraus errechnete sich

$$N^* = 262 \cdot 10^{12} \text{ Elektronen/sec}$$

und

$$N_0 = 267 \cdot 10^{12} \quad ,,$$

Die freie Weglänge λ ergibt sich zu 22,9 cm aus der Formel

$$\lambda = \frac{1}{N \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{760}{p},$$

worin N die Zahl der Atome pro Kubikzentimeter bedeutet. r ist der Stoßradius; für Hg ist der Radius des Atoms gleich $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Aufnahme wurde bei 19° Zimmertemperatur gemacht, was einem Hg-Druck im Anregungsrohr von $p = {}^{12}/_{1000}$ mm entspricht. Die Blendenbreite d der zweiten

Anode betrug 0,25 cm. Die Belichtung für eine Aufnahme dauerte $t_1 = 7200$ sec. Damit wird

$$J^* = \omega \cdot A \cdot \frac{4{,}5 \cdot 10^{-12} \cdot 2{,}67 \cdot 10^{14} \cdot 7{,}2 \cdot 10^{3} \cdot H \cdot b}{22{,}9 \cdot 0{,}25} \text{ Erg}$$

$$= \omega \cdot A \cdot H \cdot b \cdot 1{,}57 \cdot 10^{6} \text{ Erg}.$$

Die Strahlungsintensität der Wolframbandlampe J_λ pro 1 cm Wellenlängenbereich läßt sich für jede Wellenlänge aus dem Strahlungsgesetz, das die Strahlung im Raumwinkel 1 (= Kugeloberfläche dividiert durch 4π) angibt, berechnen. Für die Flächeneinheit beträgt die Strahlungsintensität pro $\Delta\lambda$ im Raumwinkel ω:

$$J^* = J_\lambda \, \Delta\lambda \cdot \omega.$$

Das ist auch die Strahlung, die auf die Spaltkappe des Spektrographen gelangt. Wir betrachten wieder die Strahlung, die auf die photographische Platte von der Fläche $H \cdot b$ fällt. Die Spaltbreite sei B. Zur Vereinfachung der Rechnung wählen wir den Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$, für den wir die Strahlungsintensität oben angegeben haben, gleich der Spaltbreite. Dieser Wellenlängenbereich wird infolge der Dispersion auf der photographischen Platte auf die Größe Δs auseinandergezogen. Auf die Fläche $H \cdot \Delta s$ der photographischen Platte fällt somit in der Zeit t_2 die Strahlungsintensität

$$J_{H, \Delta s} = J_\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \omega \cdot H \cdot B \cdot t_2,$$

und auf die Fläche $H \cdot b$ der Platte

$$J_{H, b} = J_\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \omega \cdot H \cdot B \cdot \frac{b}{\Delta s} \cdot t_2.$$

$\frac{\Delta s}{\Delta\lambda}$ ist aber die Dispersion des Spektrographen; die Formel geht also über in

$$J_{H, b} = \frac{J_\lambda \cdot \omega \cdot H \cdot B \cdot b \cdot t_2}{D}.$$

Man muß noch berücksichtigen, daß J_λ die Strahlung im Raumwinkel 1 angibt; die Gesamtstrahlung auf der Fläche $H \cdot b$ der photographischen Platte ist infolgedessen

$$J_{H, b} = \frac{J_\lambda \cdot \omega \cdot 4\pi \cdot B \cdot t_2 \cdot H \cdot b}{D}.$$

Um größenordnungsmäßig gleiche Belichtungszeiten für das Elektronenstoßrohr und die Wolframbandlampe zu haben, wurde die Intensität der Wolframbandlampe mit einem Grauglas abgeschwächt. Die Durchlässigkeit

des Grauglases wurde für die Wellenlänge $\lambda = 4358$ Å besonders bestimmt und betrug 0,0765%. Das Filter schwächte also auf $^1/_{1313}$ ab. Zum Schutze des Filters wurde noch vor die Wolframbandlampe eine Küvette mit $CuSO_4$-Lösung gebracht. Diese $CuSO_4$-Lösung schwächte um weitere 8% ab, verringerte also die Intensität der Wolframbandlampe bei der Wellenlänge $\lambda = 4358$ nochmals um das 1,08fache. Auf die Fläche $H \cdot b$ der Platte gelangte somit die Strahlung

$$J_{H,b} = \frac{J_\lambda \cdot 4\pi \cdot \omega \cdot B \cdot t_2 \cdot H \cdot b}{D \cdot 1313 \cdot 1{,}08}.$$

Für die Wellenlänge $\lambda = 4358$ war somit die Gesamtstrahlung der Wolframbandlampe zahlenmäßig folgende:

Aus dem Wienschen Strahlungsgesetz errechnete sich für die Temperatur 1973° abs. (die Lampe wurde mit 10,1 Amp. belastet) und die Hg-Linie $\lambda = 4358$ Å eine Strahlungsenergie von 447,2 Watt/cm² und 1 cm Wellenlängenbereich. Es ist hierbei schon das Emissionsvermögen von Wolfram berücksichtigt, allerdings, da die Wolframbandlampe im Lichte des Rotfilters aus Jenaer Glas geeicht worden ist, für die rote Linie $\lambda = 6510$ Å. Bei fallender Wellenlänge steigt aber das Emissionsvermögen. Man mußte daher den aus dem Strahlungsgesetz gewonnenen Wert noch mit dem Verhältnis der Emissionsvermögen bei $\lambda = 4358$ und 6510 Å gleich 1,081 [siehe auch Arbeit von Worthing[1])] multiplizieren. Damit wurde

$$J_\lambda = 447{,}2 \cdot 1{,}081 \cdot 10^7 \text{ Erg/sec},$$
$$J_\lambda = 483{,}4 \cdot 10^7 \quad \text{„}$$

Die Belichtungszeit für die Wolframbandlampe betrug 2700 sec. Die Aufnahmen wurden bei einem Spektrographenspalt von 0,043 mm $= 4{,}3 \cdot 10^{-3}$ cm gemacht. Die Dispersion des Spektrographen für $\lambda = 4358$ betrug

$$D = \frac{1}{24} \text{ mm/Å} = \frac{1}{2.4} \cdot 10^8.$$

Demnach wird

$$J_{H,b} = \frac{\omega \cdot J_\lambda \cdot 4\pi \cdot B \cdot t_2 \cdot H \cdot b}{D \cdot 1313 \cdot 1{,}08}$$
$$= \frac{\omega \cdot 483{,}4 \cdot 10^7 \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 4{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot 2{,}7 \cdot 10^3 \cdot 2{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot H \cdot b}{1313 \cdot 1{,}08}$$
$$= \omega \cdot H \cdot b \cdot 1{,}19 \cdot 10^3 \text{ Erg}.$$

[1]) A. G. Worthing, a. a. O.

Es verhielt sich die Intensität des Elektronenstoßrohres zur Intensität der Wolframbandlampe wie $A \cdot 1{,}5 \cdot 10^6$ zu $1{,}19 \cdot 10^3$. Aus der Schwärzungskurve der photographischen Platte für $\lambda = 4358$ wurde das Verhältnis der Intensitäten der Linie $\lambda = 4358$ und der Wolframbandlampe für dieselbe Wellenlänge zu 29,7 : 2,81 bestimmt. Es verhielt sich somit

$$\frac{J_{\text{Elektronenstoßrohr}}}{J_{\text{Wolframbandlampe}}} = \frac{29{,}7}{2{,}81} = \frac{A \cdot 1{,}5 \cdot 26^6}{1{,}19 \cdot 10^3}.$$

Daraus errechnete sich die absolute Ausbeute der Linie 4358 zu

$$A = 7{,}9^0/_{00}.$$

Dieser Wert stimmt mit dem von W. Hanle und W. Schaffernicht (l. c.) zu $8{,}1^0/_{00}$ gemessenen so gut überein, als man bei der vollkommenen Verschiedenheit der Methoden überhaupt erwarten durfte. Nach dieser Methode wurden auch die absoluten Ausbeuten einiger Argonlinien gemessen. Für die Wellenlängen der Argonlinien wurde die Durchlässigkeit des Graufilters und der Kupfersulfatlösung nicht besonders bestimmt; die Werte der so bestimmten absoluten Ausbeuten stimmen infolgedessen nur näherungsweise mit denen nach erster Methode ermittelten überein.

Ergebnisse. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Tabelle 4 gibt eine Gegenüberstellung der nach den beiden verschiedenen Methoden bestimmten Werte der absoluten Ausbeuten von Argonlinien.

Diskussion. Die Genauigkeit der ersten Methode ist von W. Hanle und W. Schaffernicht[1]) eingehend diskutiert. Im folgenden sei auf die Fehlerquellen der zuletzt beschriebenen Methode noch kurz hingewiesen.

1. Das Hauptaugenmerk ist bei der Messung der *absoluten Ausbeute* darauf zu richten, daß die Wolframbandlampe während der Aufnahme konstant brennt, und daß sie genau an den Ort des Elektronenstoßrohres gebracht wird, damit für beide Lichtquellen die Abbildung die gleiche ist. Der mögliche Fehler kann einige Prozent betragen.

2. Die Angabe des Dampfdruckes läßt sich infolge der Inkonstanz der Zimmertemperatur während der langen Belichtungszeit nicht genau machen; die Genauigkeit beträgt einige Prozent.

3. Wegen unvermeidlicher Schwankungen des Elektronenstromes wird die Strahlungsintensität des Elektronenstoßrohres um mindestens 1 bis 2% gefälscht.

---

[1]) W. Hanle u. W. Schaffernicht, Ann. d. Phys. **6**, 905, 1930.

Tabelle 2.

Wellenlänge	Alte Termbezeichnung nach Paschen	Neue Termbezeichnung nach Hund [1]	Ausbeute bei 60 Volt
4158	$1s_5 - 3p_6$	${}^3P_2 - {}^3\overline{P}_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
4181	$1s_3 - 3p_2$	${}^3P_0 - {}^3\overline{P}_1$	$0{,}203 \cdot 10^{-4}$
4190/91	$1s_5 - 3p_8 / 1s_3 - 3p_4$	${}^3P_2 - {}^1D_2 / {}^3P_0 - {}^3D_1$	$0{,}45 \cdot 10^{-4}$
4198	$1s_5 - 3p_5$	${}^3P_2 - {}^1S_0$	$2{,}02 \cdot 10^{-4}$
4200	$1s_5 - 3p_9$	${}^3P_2 - {}^3D_3$	$0{,}77 \cdot 10^{-4}$
4259	$1s_2 - 3p_1$	${}^1P_1 - {}^3\overline{P}_0$	$3{,}25 \cdot 10^{-4}$
4272	$1s_4 - 3p_7$	${}^3P_1 - {}^1\overline{P}_1$	$0{,}88 \cdot 10^{-4}$
4300	$1s_4 - 3p_8$	${}^3P_1 - {}^1D_2$	$0{,}405 \cdot 10^{-4}$
4333,35	$1s_4 - 3p_{10} / 1s_2 - 3p_2$	${}^1P_1 - {}^3S_1 / {}^1P_1 - {}^3\overline{P}_1$	$0{,}495 \cdot 10^{-4}$
4510	$1s_2 - 3p_5$	${}^1P_1 - {}^1S_0$	$1{,}18 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3.

Wellenlänge	Termbezeichnung	Anregungsspannung in Volt	Anregungsspannung nach B. Schulze	Ausbeute bei 60 Volt
4764,8	$4s\,{}^2P_1 - 4p\,{}^2P_2$	zwischen 35 und 38	—	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$
4735,8	$4s\,{}^4P_3 - 4p\,{}^4P_2$	„ 35 „ 38	35,3	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$
4726,8	$4s\,{}^2P_2 - 4p\,{}^4D_2$	„ 35 „ 37	35,3	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
4657,8	$4s\,{}^2P_2 - 4p\,{}^2P_1$	„ 35 „ 37	35,5	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$
4589,9	nicht getermt	„ 35 „ 38	—	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$
4579,3	$4s\,{}^2P_1 - 4p\,{}^2S_1$	„ 35 „ 37	35,5	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
4545,0	$4s\,{}^2P_2 - 4p\,{}^2P_2$	„ 35 „ 37	35,1	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$
4480,8	nicht getermt	„ 35 „ 37	—	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
4430,1	$4s\,{}^4P_1 - 4p\,{}^4D_2$	„ 35 „ 38	—	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$
4425,9	$4s\,{}^4P_2 - 4p\,{}^4D_3$	„ 35 „ 37	35,2	$3{,}12 \cdot 10^{-4}$
4400,9	$3d\,{}^4P_4 - 4s\,{}^4P_3$	„ 35 „ 37	—	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
4379,6	$4s\,{}^4P_1 - 4p\,{}^4D_1$ / $4p\,{}^2S_1 - 5s\,{}^2P_1$	„ 35 „ 37	—	$0{,}83 \cdot 10^{-4}$
4371,3	$3d\,{}^4D_3 - 4p\,{}^4P_2$	„ 35 „ 37	—	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
4331,1	$4s\,{}^4P_2 - 4p\,{}^4D_2$	„ 35 „ 40	—	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
4275,1	$4p\,{}^2P_1 - 5s\,{}^2P_2$	„ 35 „ 37	—	$7{,}3 \cdot 10^{-4}$
4237	nicht getermt	„ 36 „ 40	—	$0{,}21 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.

Wellenlänge	Termbezeichnung	Ausbeute bei 60 Volt: Bestimmung der absoluten Ausbeute im Anschluß an Hg	Ausbeute bei 60 Volt: Bestimmung der absoluten Ausbeute nach neuer Methode
4735,8	$4s\,{}^4P_1 - 4p\,{}^4P_2$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$
4589	nicht getermt	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$
4480	„ „	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
4425,9	$4s\,{}^4P_2 - 4p\,{}^4D_3$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$
4400,9	$3d\,{}^4D_4 - 4s\,{}^4P_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
4379,6	$4s\,{}^4P_1 - 4p\,{}^4D_1$ / $4p\,{}^2S_1 - 5s\,{}^2P_1$	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
4275,1	$4p\,{}^2P_1 - 5s\,{}^2P_2$	$7{,}3 \cdot 10^{-4}$	$9{,}1 \cdot 10^{-4}$

[1]) Betr. Überstreichungen siehe S. 649.

4. Die geometrischen Dimensionen des Rohraufbaues, der Durchgang des Elektronenstoßleuchtens durch die Glaswand, sowie auch die optische Anordnung lassen in der Bestimmung ihrer Genauigkeit auf einige Prozent Fehler schließen.

Die Methode der Messung der absoluten Ausbeute von Spektrallinien bei Elektronenstoßanregung durch direkten Vergleich mit der Strahlungsintensität eines schwarzen Körpers läßt noch manche Verfeinerung zu. Prinzipiell ist sie jedoch einwandfrei und hier als eine neue Methode zur Bestimmung der absoluten Ausbeuten zum ersten Male angewendet worden.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Jena in den Jahren 1931 und 1932 angefertigt. Herrn Prof. Dr. W. Hanle spreche ich für die Anregung und stete Förderung, Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Wien für die ausgiebige Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn Dr. K. Larché für zahlreiche Diskussionen meinen herzlichsten Dank aus. Für die Herrn Prof. Hanle von der Notgemeinschaft freundlichst zur Verfügung gestellten und auch zu dieser Arbeit teilweise benutzten Instrumente sei bestens gedankt.

Zur Theorie der Brownschen Bewegung auf Grund der Fermischen Statistik.

Von **Mizuho Satô** in Tokio.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. September 1933.)

Durch Anwendung der Sommerfeldschen Integrationsmethode wird die Brownsche Bewegung vom Standpunkt der Fermi-Diracschen Quantenstatistik aus diskutiert. Hierbei wird gezeigt, daß die Brownsche Bewegung im Einsteinschen Sinne nur dann stattfindet, wenn sich das Gas nicht in einem quantisierten Zustand befindet. Für ein stark quantisiertes Gas wird ein neues Ergebnis abgeleitet, das von dem in der klassischen Theorie wesentlich verschieden ist. Dabei wird gezeigt, daß die Plancksche Konstante h durch Messungen dieser Bewegung unmittelbar zu bestimmen ist, wenn sich ein Körperteilchen in einem stark quantisierten Gase bewegt.

Einleitung. Bekanntlich ist die gegenwärtige Gastheorie mit der Fermi[1])-Diracschen[2]) Quantenstatistik begründet, aber diese Statistik ist bis jetzt auf die Brownsche Bewegung nicht angewandt worden. In der vorliegenden Arbeit möchten wir auf Grund der Sommerfeldschen Integrationsmethode[3]), womit er seine Elektronentheorie der Metalle aufgestellt hat, atomistisch untersuchen, in welcher Form das mittlere Verschiebungsquadrat eines Teilchens ausgedrückt werden kann, wenn sich dies Teilchen im Fermi-Diracschen quantisierten Gase bewegt.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß das mittlere Verschiebungsquadrat des Teilchens in einem bestimmten Zeitintervall dem Quadrat der absoluten Temperatur proportional ist, während dieses nach der klassischen Theorie[4]) der Quadratwurzel der absoluten Temperatur direkt proportional sein muß[5]). Ferner zeigen wir, daß dies mittlere Verschiebungsquadrat beim absoluten Nullpunkt nicht verschwindet, was von der klassischen Theorie wesentlich verschieden ist. Von diesem theoretischen Standpunkt aus wollen wir zeigen, daß wir die Plancksche Konstante aus den Beobachtungen dieser Molekularbewegung unmittelbar bestimmen können, wenn wir nur das mittlere Verschiebungsquadrat genau messen.

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.
[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 661, 1926.
[3]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.
[4]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905; **19**, 371, 1906; F. Zeilinger, ebenda **75**, 403, 1924.
[5]) Vgl. hierzu Formel (19) und (7).

Bei der Behandlung des Problems wählen wir dieselbe Methode wie früher[1]), indem wir in f die Fermi-Diracsche Verteilungsfunktion

$$f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{w}{kT}} + 1}, \quad w = \frac{\mu}{2} c^2 \tag{1}$$

einsetzen, wo μ die Masse eines Moleküls, c die Molekulargeschwindigkeit, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur sind. Da also das Problem ganz ähnlich wie bei der früheren Methode behandelt wird, so gehen wir nicht auf die Einzelheiten der Berechnung ein.

I. Die elastische Reflexion.

§ 1. Die Beweglichkeit. Betrachten wir ein im Fermi-Diracschen Gase frei bewegliches kugelförmiges Teilchen von der Masse M, dem Radius R_1, den Geschwindigkeitskomponenten U, V, W und O_x, O_y, O_z, so können wir die mittlere Gesamtänderung $\overline{\Delta_z}$ von W in einer kurzen Zeit τ folgendermaßen ausdrücken[2]):

$$\overline{\Delta_z} = -\frac{16}{3} \frac{\mu}{M} \tau \pi^2 R_1^2 G \left(\frac{\mu}{h}\right)^3 W \int_0^\infty \frac{c^3 \cdot \mathrm{d}c}{\frac{1}{A} e^{\frac{w}{kT}} + 1}, \tag{2}$$

wo G das statistische Gewicht des Quantelungszustandes und h die Plancksche Konstante sind.

Unser Problem besteht darin, welches Ergebnis aus diesem Integral abgeleitet werden kann, falls A gegen Eins sehr groß oder sehr klein ist. Wir wollen auf diese Integration die Methode Sommerfelds[3]) anwenden.

Setzen wir

$$J_1 = \int_0^\infty \frac{c^3 \cdot \mathrm{d}c}{\frac{1}{A} e^{\frac{w}{kT}} + 1},$$

so bekommen wir:

$$1.\ A > 1. \quad J_1 = \frac{1}{4} \left(\frac{h}{\mu}\right)^4 \left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{4/3} \left[1 + \frac{1}{8} \frac{(2\pi\mu kT)^2}{h^4} \left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-4/3}\right], \tag{3}$$

$$2.\ A < 1. \quad J_1 = 2 \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \frac{\nu h^3}{G} (2\pi\mu kT)^{-3/2}. \tag{4}$$

---

[1]) M. Satô, Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I, ZS. f. Phys. **80**, 822, 1933; II; **83**, 412, 1933; III, **85**, 403, 1933; Entgegnung auf die Bemerkung K. Sittes usw., ebenda **85**, 676, 1933.

[2]) Vgl. z. B. Mitteilung III, Gleichung (1).

[3]) A. Sommerfeld, l. c., S. 8—11.

ν ist die Anzahl der Gasmoleküle pro Volumeneinheit und ist quantenstatistisch wie folgt ausgedrückt[1]):

$$\nu = 2\pi G \frac{(2\mu k T)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{u^{1/2} \cdot \mathrm{d}u}{e^{\alpha+u}+1}, \quad u = \frac{w}{kT}, \quad \alpha = -\log A.$$

Setzen wir (3) und (4) in (2) ein, so können wir leicht die Beweglichkeit folgendermaßen bestimmen[2]):

$$1.\ A \gg 1. \quad B = \frac{1}{\pi h \nu R_1^2}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-1/3}\left[1 - \frac{1}{3}\frac{(2\pi\mu k T)^2}{h^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-4/3}\right] \tag{5}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} B &= B_0 - \frac{1}{2}\beta T^2, \\ B_0 &= \frac{1}{\pi h \nu R_1^2}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-1/3}, \\ \beta &= \frac{2}{3}\frac{\pi(2\mu k)^2}{h^5 \nu R_1^2}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-5/3}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

$$2.\ A \ll 1. \qquad B = \frac{3}{8\sqrt{2\pi\mu k T}\,\nu R_1^2}. \tag{7}$$

Die erste Gleichung von (6) zeigt, daß die Beweglichkeit noch für $T = 0$ endlich bleibt. Wir wollen später die Beweglichkeit B_0, die in der zweiten Gleichung von (6) ausgedrückt ist, mit dem Namen „die Nullpunkts-Beweglichkeit" bezeichnen. *Die Nullpunkts-Beweglichkeit ist daher dem Quadrat des Teilchenradius umgekehrt proportional.* Die Gleichung (7) stimmt mit dem von Zeilinger[3]) klassisch-gastheoretisch abgeleiteten Ergebnis ganz überein, wie zu erwarten war.

§ 2. Das mittlere Änderungsquadrat des Impulses in der Zeiteinheit. Wir können das mittlere Änderungsquadrat von W in der Zeit τ folgendermaßen bekommen[4]):

$$\overline{\Delta_z^2} = \frac{8}{3}\frac{\mu^2}{M^2}\tau\pi^2 R_1^2 G\left(\frac{\mu}{h}\right)^3 \cdot J_2, \tag{8}$$

wo

$$J_2 = \int_0^\infty \frac{c^5 \cdot \mathrm{d}c}{\frac{1}{A}e^{\frac{w}{kT}}+1}. \tag{9}$$

ist.

[1]) A. Sommerfeld, l. c., S. 7, Gleichung (18).
[2]) Vgl. z. B. meine Mitteilung I, Gleichung (3).
[3]) F. Zeilinger, l. c., S. 408, Gleichung (9).
[4]) Vgl. z. B. Mitteilung I, Gleichung (6).

Integrieren wir (9), so finden wir:

$$1.\ A \gg 1.\quad J_2 = \frac{1}{6}\left(\frac{h}{\mu}\right)^6 \left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^2 \left[1 + \frac{(2\pi\mu kT)^2}{h^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-4/3}\right], \tag{10}$$

$$2.\ A \ll 1.\qquad J_2 = 8\left(\frac{kT}{\mu}\right)^3 \frac{\nu h^3}{G}(2\pi\mu kT)^{-3/2}. \tag{11}$$

Setzen wir (10) und (11) in (8) ein, so erhalten wir das gesuchte mittlere Änderungsquadrat des Impulses in der Zeiteinheit:

$$1.\ A \gg 1.\quad Q = \frac{4}{9}\frac{\pi^2 R_1^2 G h^3}{\mu}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^2 \left[1 + \frac{(2\pi\mu kT)^2}{h^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-4/3}\right], \tag{12}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} Q &= Q_0 + \frac{1}{2}qT^2, \\ Q_0 &= \frac{4}{9}\frac{\pi^2 R_1^2 G h^3}{\mu}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^2, \\ q &= \frac{8}{9}\frac{\pi^2 R_1^2 G}{\mu h}(2\pi\mu k)^2\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{7/3}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$2.\ A \ll 1.\qquad Q = \frac{8}{3}\pi\mu^2 \nu R_1^2 \sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi\cdot\mu^3}}. \tag{14}$$

Im Falle $A \gg 1$ verschwindet nicht Q für $T = 0$, sondern hat Q einen bestimmten Wert Q_0, während Q im Falle $A \ll 1$ gleich Null sein muß, wie die Gleichung (14) zeigt. Dies spricht aus, daß sich das Fermi-Diracsche Gasmolekül bei dem absoluten Nullpunkt noch bewegt.

§ 3. Die Brownsche Bewegung. Das mittlere Verschiebungsquadrat des Teilchens für hinreichend große Werte der Zeit t ist gegeben durch[1])

$$\overline{\triangle^2} = Q\cdot B^2\cdot t. \tag{15}$$

Multiplizieren wir B mit Q, so bekommen wir:

$$1.\ A \gg 1.\quad Q\cdot B = \frac{4}{9}\frac{\pi h^2 G}{\varepsilon}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{5/3}\left[1 + \frac{2}{3}\frac{(2\pi\mu kT)^2}{h^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-4/3}\right]^2); \tag{16}$$

$$2.\ A \ll 1.\qquad Q\cdot B = 2kT. \tag{17}$$

Setzen wir (16) und (17) in (15) ein, so erhalten wir:

$$1.\ A \gg 1.\quad \overline{\triangle^2} = 2B\frac{2\pi h^2 G}{q\varepsilon}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{5/3}\left[1 + \frac{2}{3}\frac{(2\pi\mu kT)^2}{h^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-4/3}\right]\cdot t, \tag{18}$$

$$2.\ A \ll 1.\qquad \overline{\triangle^2} = 2B\frac{R}{N}T\cdot t, \tag{19}$$

wo R die Gaskonstante, N die Avogadrosche Zahl sind.

---

[1]) M. Satô, Mitteilung I, Gleichung (9).

[2]) $\varepsilon = \mu\nu$: die Dichte des Gases.

Setzen wir ferner (5) in (18) ein, so bekommen wir schließlich:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{4}{9}\frac{hG}{\varepsilon\nu R_1^2}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{4/3}\left[1+\frac{1}{3}\frac{(2\pi\mu kT)^2}{h^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-4/3}\right]\cdot t. \quad (20)$$

Bezeichnen wir den Wert von $\overline{\Delta^2}$ für $T=0$ mit $\overline{\Delta_0^2}$, so können wir dies folgendermaßen schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\overline{\Delta^2} &= \overline{\Delta_0^2} + \frac{1}{2}\varkappa T^2\cdot t,\\ \overline{\Delta_0^2} &= \frac{4}{9}\frac{hG}{\varepsilon\nu R_1^2}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{4/3}\cdot t,\\ \varkappa &= \frac{8}{27}\frac{\mu G}{h^3\nu^3 R_1^2}(2\pi k)^2.\end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Dies ist nichts anderes als die in einem stark quantisierten Gase geltende Formel für die Brownsche translatorische Bewegung. Das mittlere Verschiebungsquadrat für $T=0$ ist daher von Null verschieden, während dieses nach der klassischen Theorie gleich Null sein muß, wie die Einsteinsche Formel (19) zeigt. Dies mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta_0^2}$ ist dem Quadrat des Teilchenradius R_1 umgekehrt proportional, falls die Dichte des Gases konstant bleibt. Je größer deshalb R_1 wird, desto rascher nähert sich $\overline{\Delta_0^2}$ Null. Wir zeigen die Beziehung (21) in der Fig. 1. Aus dieser Figur[1]) können wir leicht erkennen, daß das mittlere Verschiebungsquadrat von dem klassischen Wert ziemlich abweicht, falls die Temperatur des Gases hinreichend tief ist. Bei der Erhöhung der Temperatur nähert sich dieses allmählich dem klassischen Wert. Wir fassen dies folgendermaßen zusammen:

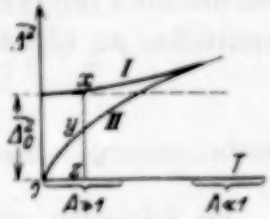

Fig. 1.

1. $\overline{\Delta^2} = \overline{\Delta_0^2} + \frac{1}{2}kT^2\cdot t$: Satô,

wenn

$$A = \frac{\nu h^3}{G}(2\pi\mu kT)^{-3/2} \gg 1: \quad \text{Entartung},$$

2. $\overline{\Delta^2} = 2B\frac{R}{N}T\cdot t$: Einstein-Zeilinger,

wenn

$$A = \frac{\nu h^3}{G}(2\pi\mu kT)^{-3/2} \ll 1: \quad \text{Nicht-Entartung}.$$

[1]) Vgl. meine Abhandlung: „Über die gequantelte Brownsche Bewegung." ZS. f. Phys., im Druck. Dabei kann man die auf Grund der numerischen Rechnungen abgebildete Figur kennenlernen.

Je höher daher die Temperatur des Gases wird, je geringer wird dessen Dichte, desto mehr nähert sich das mittlere Verschiebungsquadrat dem klassischen Wert.

Für die zwei verschiedenen Temperaturen T_1, T_2 und für das gleiche Zeitintervall t bekommen wir aus (21):

$$h = \frac{2}{3}\sqrt[3]{2\pi^2 \frac{\mu k^2 G}{\nu^2 R_1^2} \frac{(T_1^2 - T_2^2)}{(\overline{\Delta_1^2} - \overline{\Delta_2^2})} \cdot t}. \tag{22}$$

Nach dieser Formel kann man die Plancksche Konstante bestimmen, wenn man die beiden mittleren Verschiebungsquadrate $\overline{\Delta_1^2}$ und $\overline{\Delta_2^2}$ genau mißt. Selbstverständlich ist diese Bestimmungsmethode nicht passend, weil die Messungen dieses mittleren Verschiebungsquadrates immer nur im Groben durchgeführt werden. Aber es muß ein interessantes Ergebnis sein, daß die Plancksche Konstante durch eine solche Molekularerscheinung unmittelbar zu bestimmen ist.

II. *Die Kondensation und Wiederverdampfung.*

Im folgenden möchten wir untersuchen, ob die obige Betrachtung auch auf den Fall der Kondensation und Wiederverdampfung der Moleküle angewandt werden kann, wenn sich das Gas in einem quantisierten Zustande befindet. Hierbei teilen wir das Problem in zwei Teile ein, von denen der erste der Translation und der andere der Rotation entspricht.

§ 4. Die Translation. Setzen wir (1) in die Gleichungen $\overline{\Delta_z}$ und $\overline{\Delta_z^2}$ in der früheren Abhandlung[1]) ein, so bekommen wir ohne weiteres dieselben Gleichungen wie (2) bzw. (8). Somit können wir schließen, daß die Formel für die Brownsche translatorische Bewegung mit der der elastischen Reflexion *ganz* übereinstimmt.

§ 5. Die Rotation[2]). In diesem Falle finden wir:

$$\overline{\Delta O_z} = -\frac{8}{3}\frac{\mu}{I}\tau\pi^2 R_1^4 G\left(\frac{\mu}{h}\right)^3 O_z \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 \cdot \mathrm{d}\varepsilon}{\frac{1}{A} e^{\frac{w}{kT}} + 1}, \tag{23}$$

[1]) M. Satô, Mitteilung II, S. 412, 413.

[2]) M. Satô, vgl. ebenda S. 414.

wo I das Trägheitsmoment des Teilchens um die z-Achse bedeutet. Daraus folgt die Drehbeweglichkeit:

$$\left.\begin{aligned} 1.\ A \gg 1. \qquad B_r &= B_{r,0} - \frac{1}{2}\beta_r T^2, \\ B_{r,0} &= \frac{2}{\pi h \nu R_1^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-1/3}, \\ \beta_r &= \frac{4}{3}\frac{\pi (2\mu k)^2}{h^5 \nu R_1^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-5/3}. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

$$2.\ A \ll 1. \qquad B_r = \frac{3}{4\sqrt{2\pi\mu k T \nu R_1^4}}. \tag{25}$$

Die Gleichung (24) zeigt, daß die Nullpunkts-Drehbeweglichkeit $B_{r,0}$ der vierten Potenz des Teilchenradius umgekehrt proportional ist.

Da das mittlere Änderungsquadrat von O_z durch

$$\overline{\Delta O_z^2} = \frac{4}{3}\frac{\mu^2}{I^2}\tau\pi^2 R_1^4 G\left(\frac{\mu}{h}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\varepsilon^5 \cdot d\varepsilon}{\frac{1}{A}e^{k\frac{\varepsilon}{T}} + 1} \tag{26}$$

gegeben ist, so erhalten wir leicht das mittlere Änderungsquadrat des Drehimpulses in der Zeiteinheit:

$$\left.\begin{aligned} 1.\ A \gg 1. \qquad Q_r &= Q_{r,0} + \frac{1}{2} q_r T^2, \\ Q_{r,0} &= \frac{2}{9}\frac{\pi^2 R_1^4 G h^3}{\mu}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^2, \\ q_r &= \frac{4}{9}\frac{\pi^2 R_1^4 G}{\mu h}(2\pi k)^2\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{2/3}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

$$2.\ A \ll 1. \qquad Q_r = \frac{4}{3}\pi\mu^2 \nu R_1^4 \sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi\cdot\mu^3}}. \tag{28}$$

Aus (24) und (27) erhalten wir:

$$Q_r \cdot B_r = \frac{4}{9}\frac{\pi h^2 G}{\varepsilon}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{5/3}\left[1 + \frac{2}{3}\frac{(2\pi\mu k T)^2}{h^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{-4/3}\right],$$

was mit der Formel bei der Translation übereinstimmt.

Somit haben wir für die Brownsche Drehbewegung:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta_r^2} &= \overline{\Delta_{r,0}^2} + \frac{1}{2}\varkappa_r T^2 \cdot t, \\ \overline{\Delta_{r,0}^2} &= \frac{8}{9}\frac{hG}{\varepsilon \nu R_1^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{4/3} \cdot t, \\ \varkappa_r &= \frac{16}{27}\frac{\mu G}{h^3 \nu^2 R_1^4}(2\pi k)^2. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Zur Bestimmung der Planckschen Konstante kann man auch die folgende Formel benutzen:

$$h = \frac{2}{3}\sqrt[3]{4\pi \frac{\mu k^3 G}{\nu^2 R_1^4} \frac{(T_1^3 - T_2^3)}{(\overline{\Delta^3_{r,1}} - \overline{\Delta^3_{r,2}})} \cdot t.} \tag{30}$$

Zusammenfassung.

Auf Grund der Sommerfeldschen Integrationsmethode wurde die Brownsche Bewegung vom Standpunkt der Fermischen Statistik aus untersucht; d. h.

1. Für $A < 1$ wurde die Einsteinsche Formel abgeleitet.
2. Für $A > 1$ wurde eine neue Formel aufgestellt.
3. Die Nullpunkts-Beweglichkeit wurde gefunden.
4. Die Möglichkeit zur Bestimmung der Planckschen Konstante wurde gezeigt.
5. Die durch Kondensation und Wiederverdampfung der Moleküle verursachte Brownsche Bewegung wurde diskutiert. Dabei wurde die Formel für die Drehbewegung abgeleitet.

Die quantitative Untersuchung dieser Theorie wird in einer Fortsetzung dieser Abhandlung mitgeteilt.

Anregung des Borkerns zur Protonenemission durch Po-α-Strahlen.

Von **Franz Heidenreich** in Halle.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1933.)

Unter Verwendung des Hoffmannschen Duantenelektrometers wurden die durch Po-α-Strahlen aus dem Borkern „nach vorwärts" ausgelösten Protonen untersucht. In Übereinstimmung mit Bothe[5]) ergaben sich drei gut ausgeprägte Protonengruppen, deren Intensitäten und Reichweiten in Abhängigkeit von der Primärenergie gemessen wurden.

Die Messungen der Anregungsbedingungen bei den aus dem Al-Kern durch α-Strahlen ausgelösten Protonengruppen führten bei Verwendung verschiedener Meßmethoden für Protonen [Pose, Duantenelektrometer[1]), Chadwick und Constable, Röhrenelektrometer[2]), Steudel, Spitzenzähler[3]), Haxel, Zähleranordnung[4])] zu derart abweichenden Ergebnissen, daß eine Wiederholung der Messungen von Bothe[5]), der die *H*-Teilchen aus Bor mit dem Multiplikationszähler von Geiger und Klemperer untersuchte, mit der Duantenelektrometeranordnung wichtig erschien.

Meßanordnung und -methodik. Zum Nachweis einzelner *H*-Teilchen und zur Messung ihrer Reichweiten wurde das Duantenelektrometer in einer Anordnung verwendet, wie sie von Hoffmann und Pose[6]) beschrieben ist. Fig. 1 zeigt das Elektrometer, das als Aufsatz die Ionisationskammer und die sogenannte Zertrümmerungsschachtel trägt. Beim Durchgang von einem α- oder *H*-Teilchen durch die Kammer wird momentan eine große Ionenmenge abgeschieden und dadurch eine ruckweise Bewegung des Lichtzeigers hervorgerufen. Die Bewegung des Lichtzeigers wird auf einer in vier Stunden umlaufenden Trommel photographisch registriert. Die Ausschläge, deren Länge für ein *H*-Teilchen bei einer Ladungsempfindlichkeit von ungefähr 3000 Elementarquanten pro Millimeter bei 2 m Skalenabstand 7 mm betragen kann, wurden mit einem von Ziegert[7]) beschriebenen Apparat aus-

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930.
[2]) J. Chadwick u. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932.
[3]) E. Steudel, ZS. f. Phys. **77**, 139, 1932.
[4]) O. Haxel, ebenda **83**, 323, 1933.
[5]) W. Bothe, ebenda **63**, 381, 1930.
[6]) G. Hoffmann u. H. Pose, ebenda **56**, 405, 1929.
[7]) H. Ziegert, ebenda **46**, 668, 1928.

gemessen, wodurch direkt das Ionisationsvermögen jedes beobachteten Teilchens bekannt wird.

Fig. 2 zeigt die Zertrümmerungsschachtel Z und darunter die Ionisationskammer. Erstere ist evakuierbar. Sie enthält das Po-Präparat P, das sich in einem kleinen von einer Goldfolie von 1 mm Luftäquivalent verschlossenen, evakuierbaren Tiegel befindet, und von dem aus die α-Teilchen auf die zu zertrümmernde Borfolie S treffen. Sowohl P als S sind auf

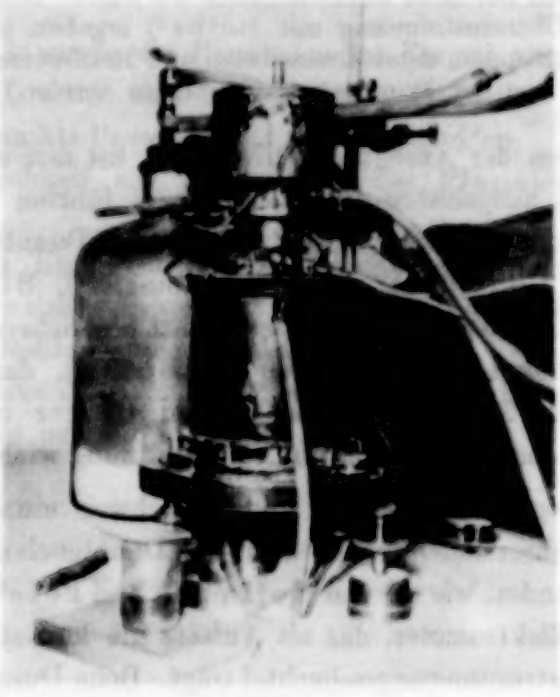

Fig. 1.

Säulchen verschiebbar angeordnet, P außerdem drehbar um W. Die in Richtung des Primärstrahles ausgesandten H-Teilchen gelangen durch die Absorptionsfolien A in die Kammer I.

Die Kammer ist nach Pose[1]) unter dem Gesichtspunkt gebaut, daß die innerhalb eines gewissen Öffnungswinkels eintretenden H-Strahlen möglichst gleich lange Ionisationswege zurücklegen. Als günstigste Form erwies sich ein Kegelstumpf. Der Durchmesser der Öffnung beträgt 4 mm, die Tiefe 10 mm, der Öffnungswinkel 37°. Gegen die Zertrümmerungsschachtel wird die Kammer durch eine 10 μ-Ni-Folie verschlossen. Die angelegte Spannung beträgt 50 Volt, bei der schon volle Sättigung für

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930.

H-Teilchen erreicht war, da diese die Kammer nahezu senkrecht zur Feldrichtung durchfliegen; 500 Teilchen bei 50 und 500 Teilchen bei 100 Volt gemessen, zeigten keinen Unterschied in der mittleren erzeugten Ionenmenge. Die Kammer wird, um eine Anreicherung von Emanation zu vermeiden, von einem langsamen CO_2-Strom durchflossen. Es mußte darauf geachtet werden, daß dieser Strom nicht zu stark wurde, da sich in diesem Falle beim Eintritt der Kohlensäure in die Kammer durch Reibung große Mengen Ionen bildeten, die ebenfalls ruckweise Ausschläge des Systems hervorriefen und so die Messungen fälschten; jedoch ließ sich ein geringer Strom gut konstant halten. Eine andere Störung verursachte die Strahlung des RaD, an dem das Präparat, das zu den ersten Messungen verwendet wurde, einen hohen Gehalt aufwies. Die Ionisationsschwankung der β-γ-Strahlung, die in der aus Kupfer bestehenden Kammer ausgelöst wurde, war so stark, daß eine Ermittlung der einzelnen Stöße sehr unsicher, ja bei geringer Sekundärabsorption fast unmöglich wurde. Da diese Sekundärstrahlung um so intensiver und daher um so störender ist, je größer das Atomgewicht der Substanz ist, aus der sie ausgelöst wird, wurde die Kupferkammer durch eine solche aus Aluminium ersetzt. Den Erfolg zeigen die Registrierungen Fig. 3 bis 5. Fig. 3 und 4 stellen solche, die mit der Kupferkammer aufgenommen sind und starke Schwankungen erkennen lassen, Fig. 5 eine bei weitem ruhigere „Aluminiumregistrierung" dar. 3 entspricht 5 in der Teilchenzahl, 4 in der Sekundärabsorption. Fig. 6 stellt unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommene Absorptionskurven dar — als Ordinate ist die relative Teilchenzahl, als Abszisse die Sekundärabsorption in Millimeter Luft aufgetragen. ○ sind die „Aluminiumpunkte", ● die „Kupferpunkte". Man sieht deutlich das beträchtlich stärkere Streuen dieser gegenüber jenen. Die späteren Messungen wurden mit einem fast reinen Po-Präparat aus-

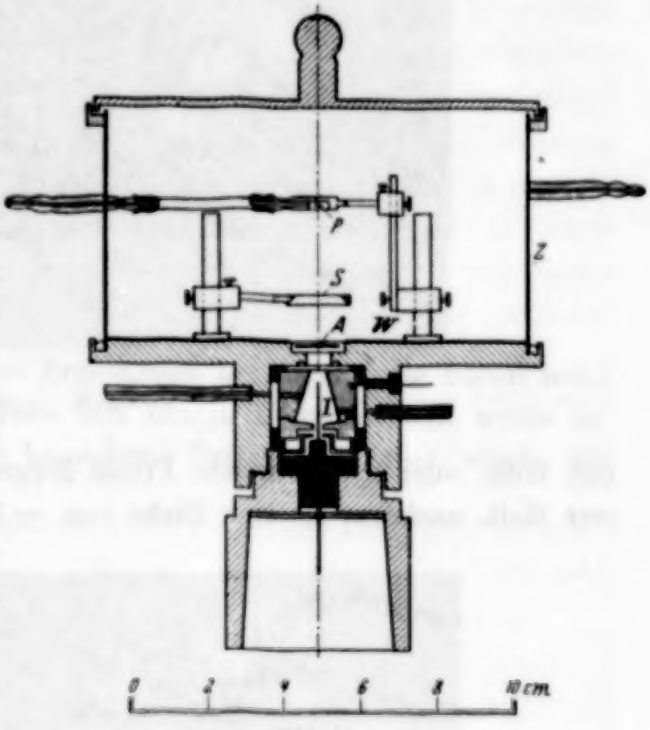

Fig. 2.

geführt; die damit erhaltenen Registrierungen ähneln den von Diebner[1]) veröffentlichten, „auf denen auch der ungeübte Beobachter leicht die Ausschläge für α- und *H*-Teilchen erkennen kann".

Große Schwierigkeiten bereitete die Herstellung einer geeigneten Borfolie, da das Element rein nur als Pulver erhältlich war. Pastillen, die

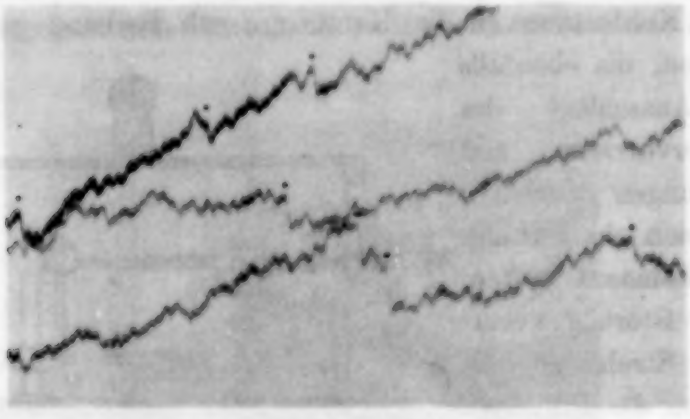

Fig. 3.

mit Hilfe einer hydraulischen Presse hergestellt wurden, hatten in sich erst Halt, nachdem sie eine Dicke von ∼150 μ — durch Wägung fest-

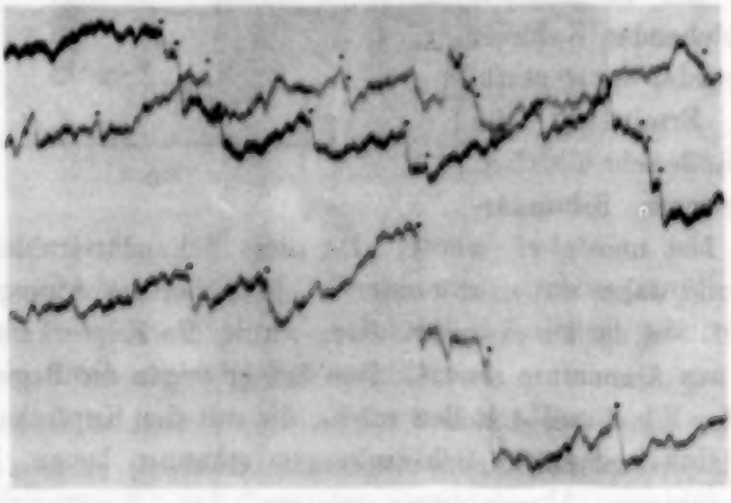

Fig. 4.

stellbar — erreicht hatten; das entspricht 200 mm Luftäquivalent, und somit sind sie für Zertrümmerungsmessungen „nach vorwärts" unbrauchbar, weil kurze *H*-Strahlreichweiten damit der Messung entgehen. Darauf

[1]) K. Diebner, ZS. f. Phys. **77**, 581, 1932.

wurden Zerstäubungs- und Verdampfungsversuche angestellt, die aber zu keinem befriedigenden Ergebnis führten. Einigermaßen brauchbare, d. h. verhältnismäßig dünne Folien gelang es herzustellen durch Aufpressen auf eine Glimmerfolie (~60 mm Luftäquivalent) und durch Aufschlämmen mit Spiritus auf eine Goldfolie (~90 mm Luftäquivalent); doch waren,

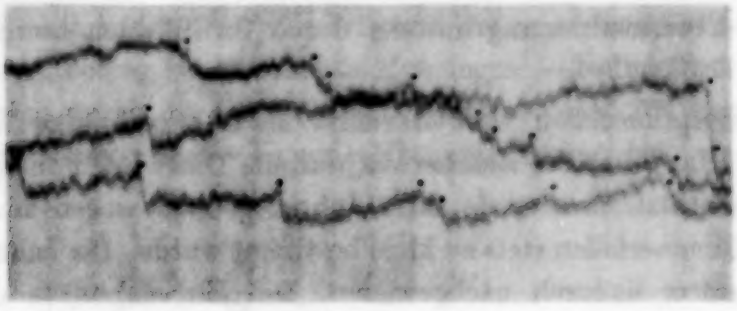

Fig. 5.

wie es aus den später gezeigten Ergebnissen hervorgeht, die Folien recht inhomogen. Die endgültige Folie von 12 mm Luftäquivalent wurde erhalten, nachdem es durch ein besonderes Verfahren möglich wurde, die

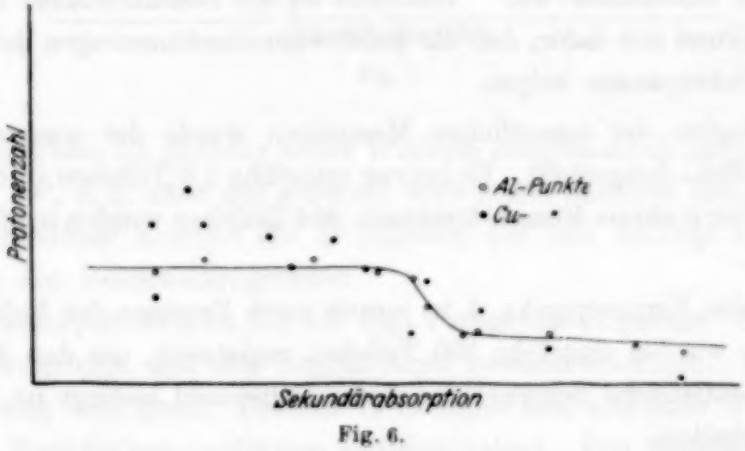

Fig. 6.

Korngröße um das Hundertfache zu verkleinern. [Eine Aufschlämmung des Borpulvers in Aceton wurde durch einen durch ultraakustische Schwingungen erregten Piezoquarz in periodische Bewegung versetzt[1]).] Ihre Dicke und ihre Homogenität wurden durch Szintillationsbeobachtungen geprüft. Da zur genauen Ermittlung der Reichweitengrenzen die Dickenbestimmung von großer Wichtigkeit ist, wurde eine solche mit Hilfe der Hauptapparatur durchgeführt: Die Zertrümmerungsschachtel wurde mit Wasserstoff gefüllt

[1]) Herrn Dr. B. Claus dankt Verfasser für die Herstellung der Folie.

und die Borfolie mit einer Goldfolie bedeckt, die für die vom Präparat ausgehenden α-Teilchen undurchlässig war. Diese erzeugten natürliche *H*-Teilchen im Wasserstoff, deren Zahl nach Einschalten einer geeigneten Sekundärabsorption festgestellt wurde. Es wurde untersucht, durch eine wie starke Glimmerfolie die Borfolie ersetzt werden mußte, um die gleiche relative Ausbeute an natürlichen *H*-Teilchen zu erhalten. Die Dicke wurde in genauer Übereinstimmung mit der durch Szintillation bestimmten gefunden.

Als Absorptionsfolien wurden zuerst Metall-, besonders Nickelfolien verwendet. Hierbei stellte sich heraus, daß die Dicke der Folien durch die erwähnte Szintillationsmethode ihrer Inhomogenität wegen im Vergleich zu der von Glimmerfolien stets zu klein bestimmt wurde. Die Inhomogenität wurde außerdem dadurch nachgewiesen, daß Kurvenpunkte unter Verwendung von solchen Folien stark streuten und unbefriedigende Ergebnisse brachten. (Die Folien waren nicht fest eingebaut, sondern wurden jedesmal neu eingelegt, so daß immer ein anderer Teil der Folien von den *H*-Teilchen durchsetzt wurde.) Es sollten daher am besten Glimmerfolien Verwendung finden, die keine merkliche Inhomogenität zeigten, und deren Dicke deshalb auch genau feststellbar war. Vielleicht ist die Beschaffenheit der Metallfolien ein Grund mit dafür, daß die Reichweitenbestimmungen der einzelnen Autoren Diskrepanzen zeigen.

Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurde der sogenannte Verseuchungseffekt festgestellt. Er betrug ungefähr 1,3 Teilchen in der Stunde und blieb über mehrere Monate konstant. 464 Teilchen wurden in 367 Stunden beobachtet.

Für jeden Kurvenpunkt, d. h. jeweils nach Ersetzen der Folie *A* durch eine andere wurden ungefähr 100 Teilchen registriert, um den Fehler, der durch die statistische Schwankung der Teilchenzahl bedingt ist, möglichst klein zu erhalten.

Nach dem Auswerten der Meßblätter bekommt man für jeden Punkt die relative *H*-Teilchenzahl, die zur Ausbeutebestimmung umzurechnen und auf gleiche Präparatstärke zu reduzieren ist. Zugleich erhält man, wie oben erwähnt, die von jedem Teilchen erzeugte Ionenmenge; nach dieser werden die Teilchen in sogenannte Ionenklassen eingeteilt, in denen dann die Subtraktion des Resteffektes vorgenommen wird.

Meßergebnisse. Die Aufgabe der Messungen war, die Zahl und Reichweite der Atomtrümmer aus Bor in Abhängigkeit von der Primärenergie zu untersuchen. Die Primärreichweite wurde verringert entweder durch

Druckerhöhung in der Zertrümmerungsschachtel oder durch zwischen Präparat und Borfolie geschaltete Absorptionsfolien, deren Luftäquivalent durch Szintillationsmessungen mit α-Strahlen bestimmt wurde.

Die ersten Messungen wurden mit einer Borfolie von ~ 90 mm Luftäquivalent ausgeführt. Die Po-α-Strahlen lösten die H-Teilchen mit voller Energie „nach vorwärts", wie in all den späteren Meßreihen, aus. Der mittlere Winkel, unter dem vom Präparat die zu zertrümmernde Substanzfolie erschien, betrug bei sämtlichen Messungen — bedingt war er aus Ausbeutegründen durch die Stärke des Präparates — ~ 70°, der, unter dem von der Substanz aus die Kammeröffnung erschien, 10°. Die α-Teilchen

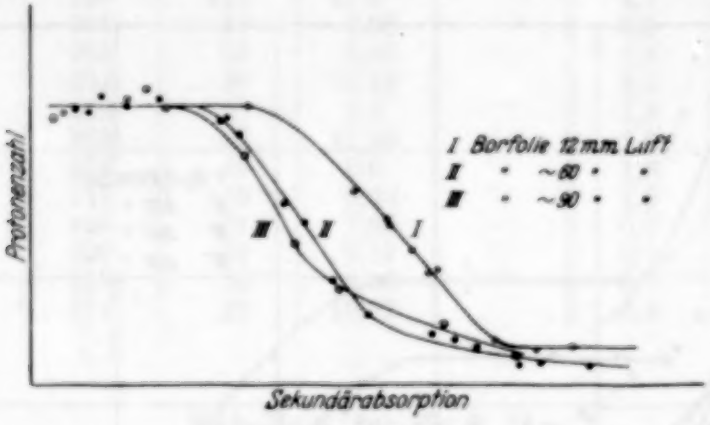

Fig. 7.

durchsetzten also die Borfolie unter Winkeln eines ziemlich großen Bereichs, von 0 bis 35°, d. h. aber der α-Strahl wird schon dadurch inhomogen, löst mit verschiedener Energie die *H*-Teilchen aus und bedingt so eine Verwaschung der Reichweitengrenzen.

Die Absorptionskurve III der Fig. 7 zeigt das Ergebnis. Sie läßt eine Reichweitengruppe und den Beginn einer zweiten erkennen. Doch ist die Verwaschung sehr groß. Die Kurve II ergab sich aus einer Versuchsreihe mit einer Borfolie von ~ 60 mm Luftäquivalent. Das Ergebnis entspricht völlig dem vorigen, nur daß die Verwaschung der gezeichneten Gruppe schon geringer ist. Zum Beweis dafür, daß eine dünnere Folie eine wesentlich „schärfere" Absorptionskurve ergibt, ist in die Figur noch die Kurve I eingezeichnet; die dazu verwendete Folie hatte eine Dicke von 12 mm Luft.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Arbeiten mit dicken Folien die gleichen Nachteile hat wie das Arbeiten unter ungünstigen Winkelbedingungen. Die Wege, die sowohl die α-Teilchen wie die durch sie ausgelösten H-Teilchen in den dicken Folien zurücklegen, sind zu verschieden, sie erleiden eine zu verschiedene Absorption, wodurch eben die gezeigte

Verwaschung der Reichweitengrenzen bedingt ist. Während, wie oben erwähnt, die Verschärfung der Winkelbedingungen nur bei Verwendung eines stärkeren Präparates möglich ist, kann man im anderen Falle dadurch Abhilfe schaffen, daß man die Substanzfolien möglichst dünn wählt. Die späteren Messungen, deren Ergebnisse nun folgen, wurden sämtlich mit der 12 mm dicken Borfolie ausgeführt.

Fig. 8 zeigt die Absorptionskurven der H-Teilchen, wie sie bei verschiedenen Maximalreichweiten der α-Teilchen gemessen wurden. Als Ordinaten sind die Ausbeuten an H-Teilchen pro 10^6 α-Teilchen, als Abszissen die Absorption, die die H-Teilchen auf ihrem Wege in die Kammer

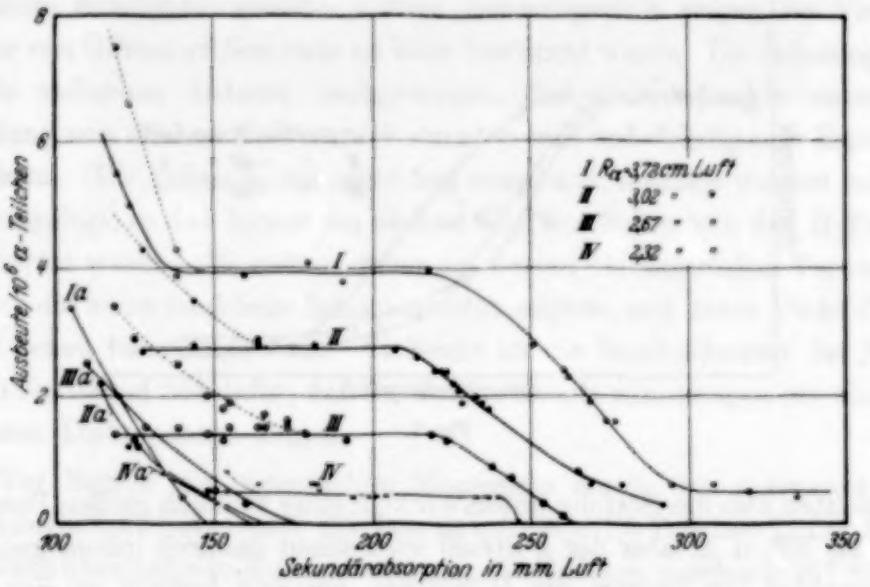

Fig. 8.

durchlaufen müssen, in Millimeter Luft aufgetragen. Die Tabellen 1 bis 4 geben die notwendigen Daten an: In Spalte 1 die Nummern der Registrierstreifen, in 2 die Sekundärabsorption, in 3 die Gesamtzahl der beobachteten Teilchen, in 4 die Zahl der Stunden, in denen die Beobachtungen ausgeführt wurden, in 5 die Reichweite der auslösenden α-Teilchen und in 6 und 7 die Ausbeute. Die Kurve I wurde aufgenommen bei einer Maximalreichweite von 3,72, II von 3,02, III von 2,67 und IV von 2,32 cm Luft. Die Ergebnisse werden durch die ausgezogenen Kurven dargestellt, während die gestrichelten wohl schon für Verseuchungs-α-Teilchen korrigiert sind, aber noch der Korrektion für natürliche H-Teilchen — die mit a bezeichneten Kurven geben die Größe dieser Korrekturen an — bedürfen. Die natürlichen H-Teilchen wurden nach Entfernung der Substanzfolie bestimmt. Kurve I läßt deutlich zwei Reichweitengruppen erkennen, die erste Gruppe mit einer

Tabelle 1, für Fig. 8, I.

1	2	3	4	5	6	7
Nummer der Registrierung	Sekundärabsorption in mm Luft	Gesamtzahl der Teilchen	Zahl der Stunden	R_α in cm Luft	Ausbeute pro 10^6 α-Teilchen	
						korrigiert für natürliche H-Teilchen
310	120	149	7,86	3,72	7,5	5,5
311	124	160	8,63		6,6	5,0
312/14	139	296	25,83		4,3	3,9
315	160	72	6,56		3,9	
316/18	218	335	31,54		4,0	
319/20	180	225	21,5		4,1	
321	191	75	7,98		3,8	
322	251	24	3,03		2,8	
324	261	90	13,19		2,4	
325	262	57	9,5		2,3	
326	269	63	11,32		1,9	
327	274	40	8,0		1,6	
328	277	40	8,84		1,6	
329	295	21	7,86		0,6	
330	308	22	9,12		0,6	
331	319	19	9,53		0,5	
332	334	22	10,82		0,4	

Tabelle 2, für Fig. 8, II.

1	2	3	4	5	6	7
Nummer der Registrierung	Sekundärabsorption in mm Luft	Gesamtzahl der Teilchen	Zahl der Stunden	R_α in cm Luft	Ausbeute pro 10^6 α-Teilchen	
						korrigiert für natürliche H-Teilchen
340	128	161	8,44	3,02	4,3	2,7
341/43	144	415	34,5		3,5	2,8
344/45	164	376	33,24		2,9	2,8
346	182	74	10,59		2,8	
347/51	207	870	89,03		2,7	
352	214	564	48,56		2,6	
353	220	399	39,04		2,4	
354	222	52	8,31		2,4	
355	224	98	11,79		2,4	
356	226	318	31,55		2,6	
357	228	239	24,4		2,1	
358	229	27	5,69		1,9	
359	233	352	37,96		2,0	
360	235	91	11,3		1,9	
361	237	102	11,75		1,8	
362	265	47	11,67		0,8	
363	269	44	12		0,6	
364	279	56	18,67		0,6	
365	292	20	11,14		0,3	

Tabelle 3, für Fig. 8, III.

1	2	3	4	5	6	7
Nummer der Registrierung	Sekundärabsorption in mm Luft	Gesamtzahl der Teilchen	Zahl der Stunden	R_a in cm Luft	Ausbeute pro 10^6 α-Teilchen	
						korrigiert für natürliche H-Teilchen
370	119	189	11,86	2,67	3,4	1,4
371	125	153	11,76		2,9	1,3
372	126	165	12,71		2,7	1,2
373	139	131	11,1		2,5	1,5
374/75	148	212	22,88		2,0	1,4
376	149	103	18,38		1,9	1,3
377	153	111	11,6		1,8	1,3
378	155	130	21,41		1,9	1,5
379	164	56	11,07		1,7	1,5
380	166	93	12		1,7	1,5
381	173	93	11,68		1,6	1,5
382	179	70	14,1		1,4	
383	192	73	11,66		1,3	
384	219	71	10,38		1,4	
385	224	73	10,65		1,3	
386	237	66	13,5		0,9	
387	244	97	23,91		0,7	
388	254	22	10,06		0,3	
389	260	22	12,43		0,1	

Tabelle 4, für Fig. 8, IV.

1	2	3	4	5	6	7
Nummer der Registrierung	Sekundärabsorption in mm Luft	Gesamtzahl der Teilchen	Zahl der Stunden	R_a in cm Luft	Ausbeute pro 10^6 α-Teilchen	
						korrigiert für natürliche H-Teilchen
400	154	52	11,4	2,32	0,8	0,5
401	164	45	11,35		0,6	
402	181	64	21,84		0,6	
403	182	42	11,35		0,6	
404	183	67	24,59		0,5	
405	194	29	11,19		0,4	
406	199	60	23,92		0,4	
407	201	39	13,38		0,4	
408	204	27	11,3		0,4	
409	233	36	13,22		0,4	
410	237	38	12,26		0,4	
411	240	27	11,81		0,4	
412	246	—	11,33		—	

Reichweite von 138 mm, die zweite Gruppe mit 302 mm; eine dritte Gruppe ist angedeutet. Bei II, III und IV konnte das Vorhandensein der ersten Gruppe nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden, es hat also den

Anschein, als ob diese nur durch die schnellsten α-Teilchen mit gut beobachtbarer Reichweite ausgelöst wird. Die dritte Gruppe, die ebenfalls durch die schnellsten α-Teilchen erzeugt wird, ist auch in II noch angedeutet, während sie in III und IV verschwindet. In II, III und IV ergibt sich für die Maximalreichweite der *H*-Teilchen der zweiten Gruppe 278, 262 bzw. 246 mm. (Sämtliche Werte sind auf einen Druck von 760 mm Hg und eine Temperatur von 0° C umgerechnet.)

Die Ausbeuten nehmen ebenfalls bei Verminderung der α-Energie ab.

Um die dritte Gruppe näher auf ihre Reichweite untersuchen zu können, mußte das Po-Präparat der Borfolie weiter als bei den obigen Messungen

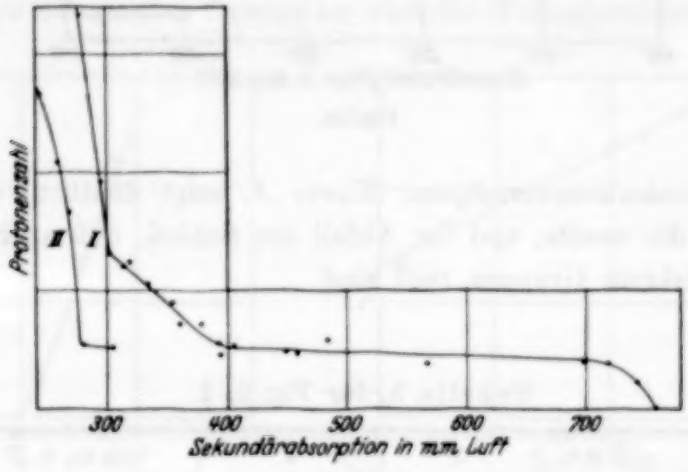

Fig. 9.

genähert werden, was eine ziemlich unsichere Ausbeutebestimmung bedingt. Aus diesem Grunde ist in der Fig. 9, die das Ergebnis darstellt, als Ordinate die relative Teilchenzahl pro Stunde und nicht mehr die absolute Ausbeute eingetragen. Die Tabellen 5 und 6 geben die Daten zu dieser Figur. Durch Kontrollmessungen konnte eine mittlere Ausbeute von 0,2 *H*-Teilchen pro 10^6 α-Teilchen für die dritte Gruppe ermittelt werden. Die Figur zeigt das Ende der zweiten Gruppe der Kurve I in Fig. 8 bei 302 mm, — das Ende der zweiten Gruppe von II ist ebenfalls eingetragen und liegt bei 278 mm — und anschließend die dritte Gruppe mit einer Reichweite von 760 mm.

Die Kurve *A* der Fig. 10 stellt die mittlere erzeugte Ionenmenge der *H*-Teilchen als Funktion der Sekundärabsorption dar, und zwar für volle α-Reichweite. Der Vergleich mit der Kurve I, die aus Fig. 8 entnommen ist, zeigt, wie die Ionenmenge — auf dem Registrierstreifen ist das die mittlere Größe der Teilchen — am Ende einer *H*-Gruppe zu einem ausgeprägten Maximum ansteigt. Wie es nach Analogie mit der Braggschen Kurve

für α-Strahlen zu erwarten ist, erzeugen die Teilchen mit kleinen Restreichweiten mehr Ionen als die *H*-Teilchen größerer Reichweiten. Der

Fig. 10.

Verlauf des Ionisationsvermögens, Kurve *A*, zeigt deutlich, daß sowohl die erste wie die zweite, und ihr Abfall am Schluß, daß auch die dritte Gruppe als diskrete Gruppen reell sind.

Tabelle 5, für Fig. 9, I.

1	2	3	4	5	6
Nummer der Registrierung	Sekundärabsorption in mm Luft	Gesamtzahl der Teilchen	Zahl der Stunden	R_a in cm Luft	Zahl der *H*-Teilchen pro Stunde
420	261	152	7,41	3,72	223
421	277	140	9,17		167
422	295	92	10,22		95,6
423	302	52	6,87		66,4
424	314	68	10,03		50,5
425	319	50	8,22		62
426	334	43	7,74		53,2
427	354	77	17,2		44,6
428, 440	360	73	18,7		36,3
429	378	50	10,25		36,3
430	393	30	9,3		27,6
431	394	35	11,56		23,0
432	405	33	10,85		27,5
433	424	33	10,1		23,8
434	458	38	11,23		22,9
435	485	25	7,59		29,2
436	568	27	10,51		18,7
437	699	31	10,7		20,4
438	719	26	10,79		18,7
439	743	44	20		10,9
441	759	—	16,23		—

Tabelle 6, für Fig. 9, II.

1	2	3	4	5	6
Nummer der Registrierung	Sekundärabsorption in mm Luft	Gesamtzahl der Teilchen	Zahl der Stunden	R_a in cm Luft	Zahl der H-Teilchen pro Stunde
450	243	113	9,1	3,02	133
451	258	222	22,44		103,6
452	268	91	11,12		82,7
453	280	40	12,15		26,8
456	305	33	11,25		26,2

Wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, ändert sich mit der Primärenergie sowohl die Ausbeute der zweiten Gruppe als auch die H-Strahlreichweite bzw. ihre

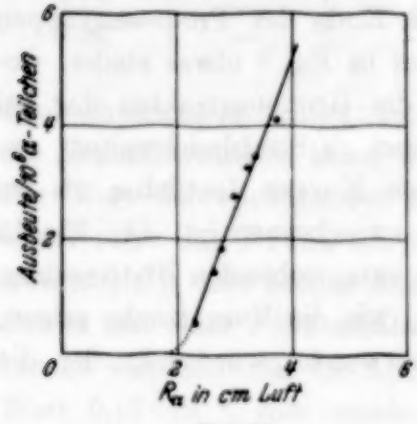

Fig. 11.

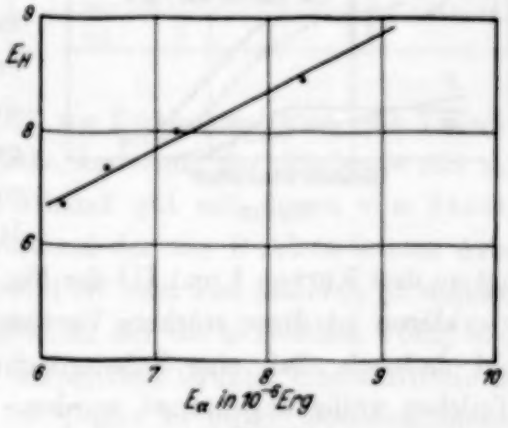

Fig. 12.

Energie. (Die Energien wurden mit Hilfe der Geigerschen Beziehung: $v^3 = a \cdot R$ berechnet.) Um die Abhängigkeit der Ausbeute von der α-Reichweite genauer, als es aus den vier Kurven möglich ist, festzustellen, wurde die Kurve Fig. 11 aufgenommen. Die zugehörige Tabelle ist die Tabelle 7.

Tabelle 7.

Abhängigkeit der Ausbeute von der Primärreichweite (0°, 760mm Hg.)

1	2	3
R_a in cm Luft	Sekundärabsorption in mm Luft	Ausbeute pro 10^6 α-Teilchen
3,72	180	4,1
3,37	—	3,46
3,22	—	3,27
3,02	—	2,76
2,80	—	1,84
2,67	—	1,43
2,32	—	0,54

Bei variierter α-Reichweite wurde die Ausbeute an demselben Absorptionspunkt, bei 180 mm Sekundärabsorption, gemessen. Es ist deutlich zu sehen, daß sich die Ausbeute, die als Ordinate, proportional der jeweiligen Primärreichweite, die als Abszisse aufgetragen ist, ändert.

Die *H*-Teilchenenergie der zweiten Gruppe in Abhängigkeit von der Primärenergie zeigt die Fig. 12, aus der hervorgeht, daß zwischen den Energien Proportionalität besteht.

Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer Autoren. Die oben dargestellten Ergebnisse seien mit anderen verglichen, im besonderen mit denen von Bothe[1]), dessen Arbeit am ausführlichsten ist. Die Botheschen Kurven zeigen im wesentlichen das gleiche Bild wie die Fig. 8. Der Abfall am Ende der Protonengruppen erscheint in Fig. 8 etwas steiler, wodurch die Gruppenstruktur der bei geringeren α-Strahlreichweiten gemessenen Kurven deutlicher als bei Bothe zu erkennen ist. Die Fig. 13 zeigt zu den Kurven I und III der Fig. 8 die entsprechenden Botheschen. Zu erklären ist diese stärkere Verwaschung, wie die Vorversuche zeigen, wohl dadurch, daß eine Substanzschicht verwendet wurde, in der die α-Teilchen völlig abgebremst wurden.

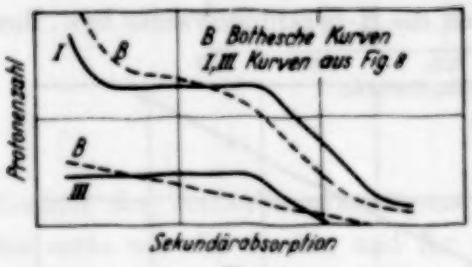

Fig. 13.

Die in verschiedenen Arbeiten gefundenen Reichweiten zeigt Tabelle 8. Es sind darin verzeichnet: In Spalte 1 die maximale Reichweite der die Trümmer auslösenden α-Teilchen in cm Luft, in 2 der Winkel ϑ, das ist der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl — eingetragen sind nur Werte für $\vartheta = 0^0$ —, in Spalte 3, 4 und 5 die Reichweiten der Trümmer der ersten, zweiten und dritten Gruppe, in 6 der Beobachter. Sämtliche Werte stimmen befriedigend überein bis auf die *H*-Reichweite der ersten Gruppe. Ein Grund für diese Diskrepanz, die wohl kaum innerhalb der Fehlergrenze liegt, kann nicht angegeben werden. Die Zahl der Störteilchen, der natürlichen *H*-Teilchen, wurde mit großer Genauigkeit bestimmt.

Die Ausbeutewerte der einzelnen Beobachter, soweit sie zum Vergleich herangezogen werden können, zeigt die Tabelle 9: In Spalte 1 die α-Reichweite, in 2 die Ausbeute für die zweite Gruppe, in 3 der Beobachter. Stetter beobachtete allerdings unter einem Winkel von 135°, während die übrigen unter einem solchen von 0° zwischen Primär- und Sekundärstrahl ihre

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930.

Tabelle 8.

Maximale Reichweite von Bortrümmern in cm Luft. (0°, 760mm Hg).

1	2	3	4	5	6
R_α in cm Luft	ϑ	1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe	Beobachter
6,63	0°	—	55	—	Rutherford, Chadwick
3,72	—	19	31	70	Bothe
3,60	—	—	30	72	Chadwick, Constable, Pollard
2,75	—	—	27	—	Bothe
2,37	—	—	21	—	"
2,08	—	—	17	—	"
3,72	—	14	30	76	
3,02	—	—	28	—	Vorliegende Arbeit
2,67	—	—	26	—	
2,32	—	—	25	—	

Beobachtungen anstellten; doch bringt, wie Bothe nachwies, eine Variation des Emissionswinkels keine wesentliche Änderung der Ausbeute mit sich. Der Wert der vorliegenden Arbeit stimmt gut mit denen von Stetter und Bothe und Fränz überein, während der aus Bothes letzter Arbeit herausfällt[1]). Der höhere Ausbeutewert ist zum Teil dadurch zu erklären, daß er mit einer Folie erhalten wurde, in der die α-Teilchen völlig abgebremst wurden. Für die Ausbeute der dritten Gruppe erhält Bothe den Wert $0{,}17 \cdot 10^{-6}$, hier wurde $0{,}2 \cdot 10^{-6}$, also in guter Übereinstimmung mit Bothe, gefunden.

Tabelle 9.

Ausbeutewerte für die zweite Gruppe.

1	2	3
R_α in cm Luft	Ausbeute pro 10^6 α-Teilchen	Beobachter
3,5	4	Stetter
3,72	3,8	Bothe und Fränz
3,72	6,8	Bothe
3,72	4	Vorliegende Arbeit

Diskussion der Ergebnisse. Die *H*-Strahlgruppen, die die Fig. 8 zeigt, sind recht inhomogen, d. h. der Abfall der Gruppen erstreckt sich stets über eine Anzahl Zentimeter. Eine solche Inhomogenität läßt an sich auf ein kontinuierliches *H*-Strahlspektrum schließen. Doch zeigen die Vor-

[1]) Herr Professor W. Bothe hatte die Freundlichkeit, dem Verfasser mitzuteilen, daß er den hohen Wert für sicher hält.

versuche, daß ideale Versuchsbedingungen vermutlich auch beim Bor, wenigstens bei der zweiten und dritten Gruppe, scharfe Reichweitengrenzen ergeben würden, wie sie Pose für Aluminium gefunden hat. Nach theoretischen Ansätzen kann ein kontinuierliches Spektrum nur dann entstehen, wenn das zertrümmernde α-Teilchen nicht eingefangen wird. Das ist aber nur dann möglich, wenn die *H*-Energie kleiner als die α-Energie ist, was, wie die Tabelle 10, Spalte 5 zeigt, nur bei der ersten *H*-Strahlgruppe zutrifft. Allerdings kann letzteres auch bei Annahme des diskreten Spektrums, des Linienspektrums, der Fall sein, wenn nämlich das Quantenniveau, auf dem das α-Teilchen eingefangen wird, höher liegt als das des ausgeschleuderten Protons. Die Spalten 1 und 2 der Tabelle 10 sind die Reichweiten von α- und *H*-Teilchen, die Spalten 3 und 4 die Energien. Die zweite und dritte Gruppe ergibt, da hier die Energiedifferenz positiv ist, ein Linienspektrum, d. h. das α-Teilchen dringt durch den Potentialberg ins Kerninnere ein und wird dort auf einem Quantenniveau eingefangen. Es wird dabei nach Chadwick und Gamow die Energie des ausgeschleuderten Protons:

$$E_p = E_a + E_a^0 - E_p^0,$$

wo E_a die Energie des α-Teilchens, E_a^0 die Bindeenergie des α-Teilchens im Atomkern, E_p^0 die Ablösungsarbeit für das Proton bedeutet. Beim Nichteinfangen des α-Teilchens kann E_p alle Werte zwischen

$$E_p = 0 \quad \text{und} \quad E_p = E_a - E_p^0$$

annehmen.

Tabelle 10.

Differenz von *H*-Strahl- und α-Strahlenergie.

1	2	3	4	5
R_a in cm Luft	R_H in cm Luft	$E_a \cdot 10^{-6}$ erg	$E_H \cdot 10^{-6}$ erg	$E_H - E_a \cdot 10^{-6}$ erg
3,72	13,8	8,3	5,0	— 3,3
3,72	30,2	8,3	8,45	+ 1,5
3,02	27,8	7,2	8,0	+ 0,8
2,67	26,2	6,6	7,68	+ 1,08
2,32	24,6	6,2	7,36	+ 1,16
3,72	76	8,3	15,7	+ 7,4

Leider gestatten die Experimente nicht, die Frage zu klären, welches der beiden Isotope, B_{10} oder B_{11}, — B_{11} ist das häufigere der beiden (auf ein B_{10}-Atom kommen vier B_{11}-Atome) — an dem Umwandlungsprozeß beteiligt ist. Wägt man die Ansichten Gamows[1]) und Bothes[2]) hierüber

[1]) G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Leipzig 1932.

[2]) W. Bothe, Phys. ZS. **32**, 661, 1931.

gegeneinander ab, so kann man wohl zu der Entscheidung kommen, daß bei sämtlichen Gruppen für die Kernumwandlung das B_{10} verantwortlich zu machen ist. Die zweite Gruppe unterscheidet sich von der dritten dadurch, das das hier entstehende C_{13} angeregt ist. Das würde auch gut damit in Einklang stehen, daß beim Bor eine Kern-γ-Strahlung von Bothe und Becker[1]) gefunden ist, die die Autoren als Begleitstrahlung der zweiten Gruppe auffassen. Nach ihren Angaben ist die Energie der Bor-γ-Strahlung $3{,}1 \cdot 10^6$ eVolt, ein Wert, der der Energiedifferenz der zweiten und dritten Gruppe entsprechen müßte. Abschließend kann man wohl den Vorgang bei der Entstehung der drei Gruppen so darstellen:

$$B_{10} + 1\,\alpha = Be_9 + 1\,p + 1\,\alpha + P$$
$$B_{10} + 1\,\alpha = C_{13}\ (\text{angeregt}) + 1\,p + P$$
$$B_{10} + 1\,\alpha = C_{13} + 1\,p + P.$$

P ist dabei die Energietönung, d. h. ein Betrag, um den sich die Summe der kinetischen Energien aller Teilchen nach der Umwandlung von der kinetischen Energie des α-Teilchens vor dem Stoß unterscheidet.

Dieses P läßt sich nach Pose[2]) nach der Formel berechnen:

$$P = \frac{m_H v_H^2}{2}\left(\frac{m_H}{M} + 1\right) + \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2}\left(\frac{m_\alpha}{M} - 1\right) - \frac{m_\alpha m_H}{M} \cdot v_\alpha \cdot v_H \cdot \cos\Theta,$$

wo m_H, v_H und m_α, v_α Masse und Geschwindigkeit des H-Teilchens und des α-Teilchens sind, Θ der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl (bei vorliegenden Messungen war Θ stets 0^0), M die Masse des Kernrestes, also für die erste Gruppe $M = 10 - 1 = 9$, für die zweite und dritte Gruppe $M = 10 - 1 + 4 = 13$. (v_α berechnet sich aus der maximalen Reichweite der verwandten α-Strahlen.) Die Tabelle 11 zeigt die aus obiger Formel berechneten P-Werte. Bei der ersten Gruppe ist die Energietönung negativ, d. h. es wird von dem neu entstehenden Kern Energie aufgenommen, was schon vorher einfach aus der Energiedifferenz von α- und H-Energie gefolgert wurde. Bei den Prozessen, die zur Emission der Protonen der zweiten und dritten Gruppe führen, wird dagegen Energie frei; und zwar ist P der zweiten Gruppe als konstant anzusehen (die starke Streuung der Werte ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Reichweitenbestimmungen immer kleinen Fehlern unterliegen, und um solche handelt es sich ja nur), das aber heißt, α- und H-Strahlenenergie sind einander proportional. Die Fig. 12 zeigt das deutlich.

[1]) H. Becker u. W. Bothe, Naturwissensch. **20**, 349, 1932.
[2]) H. Pose, ZS. f. Phys. **72**, 528, 1931.

Tabelle 11.
Energietönung P.

1 Gruppe	2 R_α in cm Luft	3 R_H in cm Luft	4 $P \cdot 10^{-6}$ erg
1	3,72	13,8	− 1,92
2	3,72	30,2	+ 0,76
	3,02	27,8	+ 1,23
	2,67	26,2	+ 1,51
	2,32	24,6	+ 1,6
		Mittel für die zweite Gruppe:	+ 1,27
3	3,72	76,0	+ 7,63

Die Größe der Anregungsenergie des C_{13} der zweiten Gruppe muß nun gleich sein der Differenz von P der dritten und P der zweiten Gruppe, da doch das α-Teilchen bei Anregung der dritten Gruppe vermutlich auf das Grundniveau fällt:

$$P_3 - P_2 = (7{,}63 - 1{,}27) \cdot 10^{-6}\ \text{Erg} = 6{,}36 \cdot 10^{-6}\ \text{erg}.$$

Bothe und Becker fanden für die Energie der Bor-γ-Strahlung $3{,}1 \cdot 10^6$ eVolt $= 5 \cdot 10^{-6}$ erg. Dieser Wert weicht von jenem von $6{,}36 \cdot 10^{-6}$ zwar um 20% ab, darf aber doch wohl noch als mit ihm übereinstimmend angesprochen werden, d. h. aber, daß das α-Teilchen, das die zweite Gruppe angeregt hat, unter Aussendung eines γ-Quants auf das Grundniveau fällt. Als weiterer Beweis für diese Aussage sei darauf hingewiesen, daß die Intensität der von Bothe und Becker gefundenen γ-Strahlung ($4 \cdot 10^{-6}$ γ-Quanten/α-Teilchen) genau mit der hier gefundenen Protonenzahl der zweiten Gruppe ($4 \cdot 10^{-6}$ Protonen/α-Teilchen) übereinstimmt.

Die Fig. 11 ist noch zu diskutieren. In ihr ist die Anzahl der emittierten H-Teilchen der zweiten Gruppe in Abhängigkeit von der Reichweite der auftreffenden α-Teilchen aufgetragen. Die Anregungsfunktion für die H-Teilchen stellt die durch Differentiation dieser Kurve erhaltene Kurve dar, diese aber ist gleichbedeutend mit der relativen Wahrscheinlichkeit einer Umwandlung bei gegebener α-Energie. Gamows Theorie zufolge wächst diese Wahrscheinlichkeit zunächst sehr schnell mit der Energie der α-Teilchen; dadurch ist der gestrichelte — Punkte konnten hier nicht mehr aufgenommen werden, da die Ausbeute an H-Teilchen zu klein wurde — exponentielle Abfall der Kurve gerechtfertigt. Ist dann die Energie größer als die Höhe der Potentialschwelle — diese ist beim Bor etwa $5{,}65 \cdot 10^{-6}$ erg, das entspricht einer α-Reichweite von 2,08 cm —, so strebt sie einem konstanten Werte zu, d. h. die gemessenen Werte müssen sämtlich in einer

Geraden liegen, was sehr gut erfüllt ist. Die Kurve entspricht also durchaus den theoretischen Erwartungen.

Zusammenfassung. Beim Bor sind drei Reichweitengruppen sichergestellt. Für die erste Gruppe konnte genau nur die maximale Reichweite 14 cm Luft bestimmt werden. Die Meßanordnung gestattete es nicht, die Struktur bis zu kürzesten Reichweiten zu verfolgen; daher konnte nicht festgestellt werden, ob das Energiespektrum kontinuierlich oder diskret ist.

Die Reichweite der zweiten Gruppe, die am eingehendsten untersucht wurde, nimmt proportional der α-Energie ab, ebenso ihre Intensität. Die Ausbeuten betragen für die zweite und dritte Gruppe bei voller Po-Energie 4 *H*-Teilchen pro 10^6 α-Teilchen bzw. 0,2, die maximalen Reichweiten 30 bzw. 76 cm Luft. Die Intensität der zweiten Gruppe stimmt mit der der beim Bor gefundenen Kern-γ-Strahlung überein.

Eine nähere Untersuchung der dritten Gruppe war nicht möglich, da ihre Intensität bei der gegebenen Präparatstärke nicht groß genug war, um Messungen mit variierter Primärenergie anstellen zu können.

Herrn Professor Dr. G. Hoffmann und Herrn Privatdozent Dr. H. Pose bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für ihr großes Interesse und für viele Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. A. Smekal danke ich für sein wohlwollendes Interesse am Fortgang der Arbeit und für manchen Rat.

Das Poloniumpräparat wurde vom Wiener Radiuminstitut freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür Herrn Professor Dr. St. Meyer und Fräulein Dr. E. Rona herzlicher Dank ausgesprochen sei.

Einige der bei der Arbeit verwendeten Instrumente wurden aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft angeschafft, der hierfür bestens gedankt sei.

Über die Einwirkung des Lichtes auf Rubidiumjodiddampf.

[Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit des Herrn Manohar S. Desai[1]).]

Von **G. H. Visser** und **A. C. S. van Heel** in Delft.

(Eingegangen am 13. Oktober 1933.)

Zur genannten Arbeit des Herrn Desai möchten wir folgendes bemerken:

1. Obwohl Herr Desai verschiedene Autoren zitiert, die über die Absorptionsspektren und optischen Dissoziationsprozesse bei Alkalihalogeniden gearbeitet haben, hat er zwei Abhandlungen übersehen, welche sich gerade auf das Rubidiumjodid beziehen, nämlich eine von Schmidt-Ott[2]) und eine von uns[3]).

Von Schmidt-Ott wurden (in Erweiterung der Beobachtungen Müllers) drei Absorptionsmaxima gefunden und diskutiert, während er beim ganz analogen Cs J (untersucht bis in das Vakuumultraviolett) sechs Maxima fand und einordnete.

2. Was die Deutung der von Herrn Desai gefundenen Absorptionsmaxima betrifft, so bestätigt seine Zuordnung für die ersten drei Maxima die von Schmidt-Ott gegebene vollkommen und auch die Lage der Absorptionsgebiete (Schmidt-Ott gab Wellenlängen der Maxima, Herr Desai langwellige Grenzen) läßt keinen Zweifel, daß es sich bei beiden Autoren um dieselben Gebiete handelt. Das vierte Absorptionsgebiet (langwellige Grenze 2150 Å), das von Herrn Desai zum ersten Male gefunden wurde, deutet er als einer Dissoziation in Rb ($2\,^2P_{1/2,\,3/2}$) + J ($^2P_{1/2}$) entsprechend. Es kommt uns diese Zuordnung jedoch fraglich vor, wie wir unten auseinandersetzen werden.

3. Die experimentelle Prüfung der Zuordnung, wie sie Herr Desai (S. 364) vorschlägt, ist von uns schon im Jahre 1931 ausgeführt worden

---

[1]) Manohar S. Desai, ZS. f. Phys. **85**, 360, 1933.
[2]) H. D. Schmidt-Ott, ebenda **69**, 724, 1931.
[3]) A. C. S. van Heel u. G. H. Visser, ebenda **70**, 605, 1931.

und in unserer zitierten Arbeit ausführlich beschrieben. Es sind dazu keine tagelangen Belichtungszeiten erforderlich und keine Temperaturen von über 1000° C. Bei 700° C kann man in 20 Minuten bei Bestrahlung des Dampfes mit Eisenfunken das erste Rb-Dublett mit einem lichtstarken Spektrographen photographieren. Wir haben sogar diese Dissoziationsfluoreszenz auch monochromatisch erregen können und aus der Grenzwellenlänge einen angenäherten Wert für die Dissoziationswärme berechnet.

4. Ein Ergebnis unserer Arbeit, welches uns für die Zuordnung des von Herrn Desai gefundenen Absorptionsgebietes mit der langwelligen Grenze 2150 Å wichtig scheint, ist folgendes:

Wir fanden, daß (bei etwa 700° C) das Bestrahlen des Dampfes mit Licht von $\lambda < 2080$ Å die Emission des zweiten (violetten) Dubletts der Hauptserie von Rubidium erregt. Da diese Grenzwellenlänge ziemlich gut mit der von Herrn Desai gegebenen übereinstimmt, möchten wir dem von ihm gefundenen vierten Absorptionsgebiete die Dissoziation in Rb $(3\,^2P_{1/2,\,3/2})$ + J $(^2P_{3/2})$ zuordnen. Der Unterschied der Grenzwellenlängen könnte daher rühren, daß Herr Desai bei durchschnittlich höherer Temperatur (1000° C) gearbeitet hat als wir (700° C). Bekanntlich verschiebt sich die langwellige Grenze eines Absorptionskontinuums sehr stark mit der Temperatur, was schon Schmidt-Ott (l. c., S. 728) dazu veranlaßte, Wellenlängen der Maxima anstatt langwellige Grenzen zu benutzen.

5. Die Einwände, welche man gegen diese (allerdings durch das Experiment fast vorgeschriebene) Zuordnung machen könnte, sind folgende:

a) Das Fehlen der Dissoziation in Rb $(2\,^2P_{1/2,\,3/2})$ + J $(^2P_{1/2})$.

b) Die schlechte Übereinstimmung der optisch bestimmten Dissoziationswärme (van Heel und Visser: 69 kcal/mol) mit der thermochemischen (Desai: 78 kcal/mol, van Heel und Visser: 73,2 oder 79,8 kcal/mol).

Was nun den ersten Punkt betrifft, so hat schon Schmidt-Ott (l. c., S. 731) darauf hingewiesen, daß bei Rb J und Cs J diejenigen Absorptionsgebiete, welche einer Dissoziation entsprechen, wobei Jod im $^2P_{1/2}$-Zustand auftritt, im allgemeinen erheblich schwächer sind als die anderen, wobei Jod im $^2P_{3/2}$-Zustand abgespalten wird. Er spricht sogar die Vermutung aus, daß „weiter im Ultraviolett gelegene Kontinua, bei denen sich Jod im $^2P_{1/2}$-Zustand befindet, gar nicht mehr hervortreten würden". Es scheint uns, daß diese Überlegung hier durchaus durch das Experiment bestätigt wird.

Was schließlich die weniger schöne zahlenmäßige Übereinstimmung der Dissoziationsarbeiten betrifft, so ist schon verschiedentlich darauf hingewiesen worden, daß man weder aus langwelligen Absorptionsgrenzen, noch aus Linienfluorenzenzversuchen eine *genaue* Übereinstimmung erwarten darf[1]). Beide Methoden sind prinzipiell nur imstande, *angenäherte* Werte zu liefern und in dieser Hinsicht genügt auch unsere Deutung des vierten Absorptionsgebietes.

Delft, Labor. voor Technische Physica der Technische Hoogeschool.

[1]) S. z. B. H. Sponer, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **6**, 75, 1927; T. Hogness u. J. Franck, ZS. f. Phys. **44**, 26, 1927; G. H. Visser, Physica **9**, 115, 1929; H. D. Schmidt-Ott, l. c.; A. C. S. van Heel u. G. H. Visser, l. c.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Elektronenmikroskopische Beobachtungen über die Wanderung der Emissionssubstanz auf Oxydkathoden.

Von **E.-F. Richter** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. September 1933.)

Es wird eine Deutung der Umkehr der elektronenmikroskopischen Emissionsbilder von Strichsystemen auf Oxydkathoden gegeben unter der Annahme, daß metallisches Barium der Ursprung der Elektronenemission der Oxydkathoden ist und durch Querelektrolyse in der Oxydschicht bei der Formierung entsteht. Es gelingt, die Überdampfung von Barium auf metallische Nickel- und Platinflächen im elektrischen und magnetischen Elektronenmikroskop im einzelnen zu verfolgen und im Einklang mit den gewonnenen Vorstellungen künstlich Bildumkehr in der einen oder der anderen Richtung zu erzielen.

Bereits in den ersten Untersuchungen[1]) über die Elektronenmikroskopie von Oxydkathoden wurde eine auffällige Erscheinung beobachtet, die sich später immer wieder gezeigt hat. Wird in die Kathodenoberfläche nach der Pastierung ein Strichnetz eingeritzt, wobei die Oxydsubstanz bis auf das blanke Kathodenmetall fortgekratzt wird, so sieht man im Elektronenmikroskop nicht immer — wie man erwarten sollte — dunkle (nichtemittierende) Striche auf hellem (emittierendem) Grunde, sondern gelegentlich auch helle Striche auf dunklem Grunde; das Bild hat sich „umgekehrt". Die Deutungsversuche dieser Erscheinung[2]), insbesondere die Versuche, die vermutete Wanderung der Emissionssubstanz nachzuweisen, blieben unbefriedigend, so daß eine eingehendere experimentelle Untersuchung notwendig erschien.

Daß der Versuch, die Wanderung von Emissionssubstanz nachzuweisen, nicht gelang, ist darauf zurückzuführen, daß das Erdalkalioxyd selbst als wandernder Träger der Emission der Oxydkathoden vermutet wurde. Demgegenüber wissen wir nach neueren Arbeiten über den Emissionsmechanismus der Oxydkathoden[3]), daß in reinen, vollkommen oxydierten und von Reduktionsmitteln freien Kathodenoberflächen das metallische Barium[4]) während des Formierungsprozesses durch elektrolytische Zer-

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, Naturwissensch. **20**, 353, 1932.
[2]) E. Brüche u. H. Johannson, Ann. d. Phys. **15**, 145, 1932.
[3]) A. Gehrts, Naturwissensch. **20**, 732, 1932.
[4]) Es soll der Einfachheit halber auch weiterhin stets von „Barium" an Stelle von „Erdalkali" gesprochen werden.

setzung des Oxydbelages durch den Anodenstrom entsteht und daß dieses metallische Barium der maßgebende Träger der Emission ist. Wir werden daher nach einer Wanderung metallischen Bariums zur Deutung der „Bildumkehr" zu suchen haben.

a) Nachweis der Bildumkehr. Zu den Versuchen wurde ein elektrisches[1]) und ein magnetisches[2]) Elektronenmikroskop der bekannten Bauarten verwandt, und zwar diente das magnetische Instrument zumeist Übersichtsbeobachtungen, während das elektrische für starke Vergrößerungen und große Auflösungen benutzt wurde.

Die Kathoden wurden im allgemeinen durch Eindampfen einer Aufschlämmung eines technischen Oxydgemisches in Paraffinöl pastiert. Die Dicke des Oxydbelages wurde relativ groß gewählt, sie betrug etwa 0,1 mm. Nach der Pastierung wurde dann in die Oberfläche ein Strichsystem eingeritzt. Darauf wurde die Kathode, deren Oxydbelag keine reduzierenden Beimengungen enthielt, sorgfältig im Vakuum ausgeglüht. Nach dieser Behandlung der Kathode zeigte sich stets zuerst in den Strichen eine merkliche Elektronenemission („negatives Bild"). Erst allmählich begann dann mit fortschreitendem Formierungsprozeß die Emission auch auf der Oxydfläche. Die Striche emittierten in diesem Stadium allerdings immer noch stärker als das Oxyd. Erst im Laufe längerer Verfolgung der Vorgänge auf der Kathode kann bisweilen beobachtet werden, daß sich das Emissionsbild vollkommen umkehrt; dann emittieren die Striche erheblich weniger als die Oxydfläche („positives Bild"). Diese Bildumkehr kann sich mehrfach wiederholen[3]).

Diese Erscheinungen waren bisher nur im elektrischen Elektronenmikroskop beobachtet worden. Fig. 1[4]) zeigt jedoch, daß sie ebenso auch im magnetischen Mikroskop auftreten. Die Bildumkehr ist also nicht, wie gelegentlich vermutet wurde, an die Art des elektronenmikroskopischen Abbildungssystems gebunden.

Im Lichtmikroskop läßt sich eine Erscheinung beobachten, die der Bildumkehr sehr ähnlich sieht. Betrachtet man unter dem Mikroskop

---

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, Naturwissensch. **20**, 353, 1932.

[2]) M. Knoll u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **78**, 318, 1932.

[3]) Die Bezeichnungen „Bildumkehr", „positives" und „negatives Bild" sind ursprünglich gewählt worden, weil über den Mechanismus, der diese Erscheinungen bedingt, noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden konnte.

[4]) Die in den Figuren wiedergegebenen Aufnahmen sind durchgehend in der durch die Buchstaben bezeichneten Folge erhalten worden, die Zahlen V geben die jeweilige Vergrößerung an.

einen dunklen Strich auf hellem Grunde, so scheint bei etwas unscharfer Einstellung auch hier das Bild sich umzukehren, der Strich erscheint beim

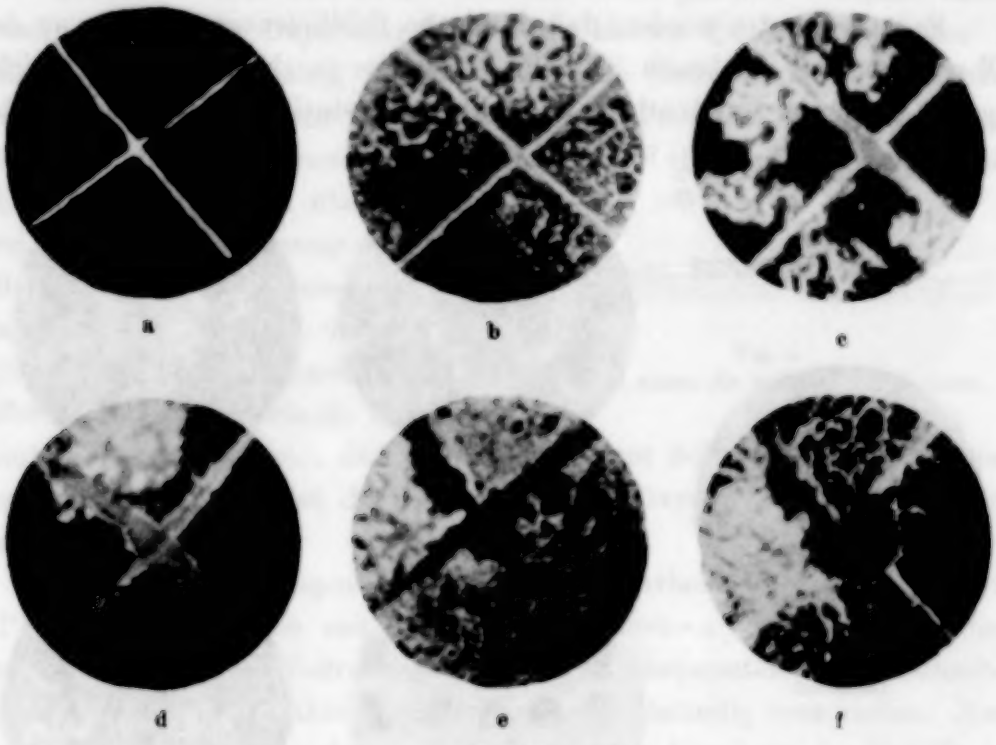

Fig. 1.
Bildumkehr im magnetischen Elektronenmikroskop. V = 9.

Heben des Tubus heller als der Untergrund. Dieser Effekt ist ebenfalls im Elektronenmikroskop beobachtbar, wie es Fig. 2 bei magnetischer Abbildung

Fig. 2.
Vorgetäuschte Bildumkehr bei verschieden scharfer Einstellung des Elektronenmikroskops. V = 9.

an drei Bildern zeigt, die bei Variation des Objektivspulenstromes, d. h. verschiedener Scharfstellung, erhalten wurden. Die Versuchsreihe ergibt

einerseits, daß nur bei scharfer Abbildung Rückschlüsse auf den Charakter des Emissionsbildes gezogen werden können, daß jedoch andererseits bei sorgfältiger Arbeitsweise Täuschungen dieser Art nicht zu befürchten sind.

Es ist vermutet worden, daß durch die Feldlinienverzerrungen an der Oberfläche einer unebenen Kathode — wie sie ja eine mit einem Strichsystem versehene Oxydkathode darstellt — die starke Emission der Striche

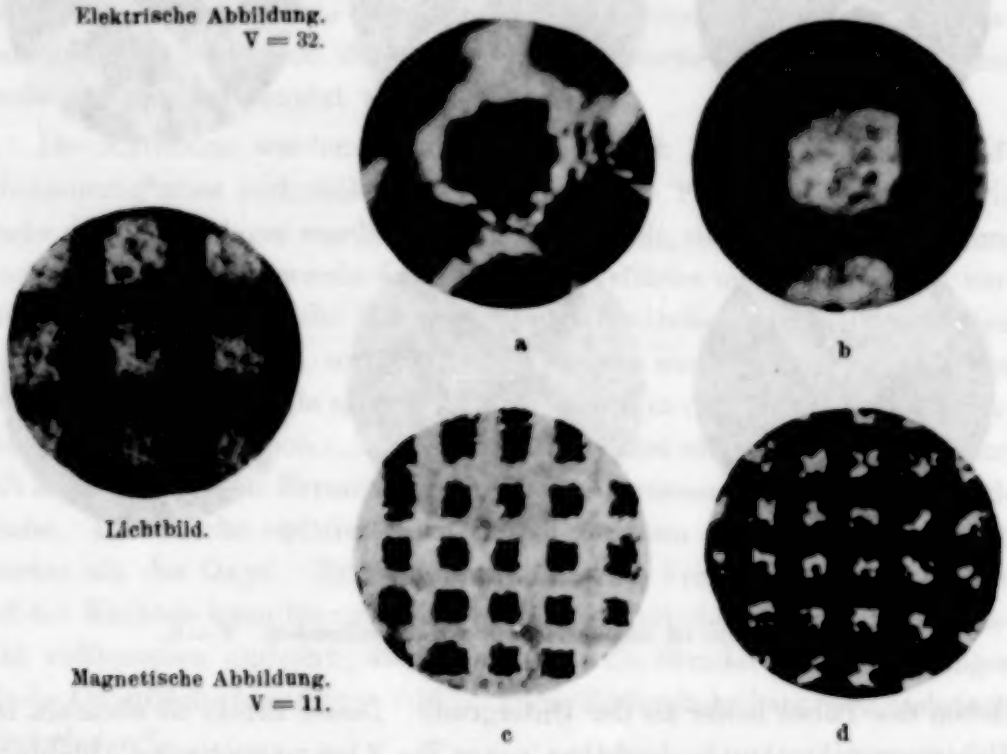

Fig. 3.
Bildumkehr an der „Näpfchenkathode".

vorgetäuscht wird. In einer besonderen Versuchsreihe wurden die Kathoden daher folgendermaßen vorbereitet: In die Kathodenoberfläche wurde vor der Pastierung ein Waffelmuster eingeschlagen; die pastierte Oberfläche wurde dann abgeschliffen, so daß eine Anzahl von oxydgefüllten Näpfen übrigblieb, die durch ein System von Streifen aus reinem Nickel getrennt wurden. Dabei liegen also Metall- und Oxydoberfläche in einer Ebene. Fig. 3 zeigt die Emissionsbilder derartiger Kathoden sowohl im elektrischen (obere Reihe) als auch im magnetischen (untere Reihe) Mikroskop. Sie zeigen deutlich, daß auch in diesem Falle eine Bildumkehr auftreten kann.

b) Beweis der Wanderung der Emissionssubstanz. Nachdem wir festgestellt haben, daß der Bildumkehr wirklich Änderungen in den Emissionsverhältnissen der Kathodenoberfläche zugrunde liegen, wollen wir dazu

übergehen, an speziellen Kathoden den Mechanismus der Bildumkehr zu studieren.

Zunächst wurde eine in der üblichen Weise pastierte Kathode untersucht, bei der der Oxydbelag bis auf ein kleines Quadrat von 1 mm² in Kathodenmitte sorgfältig entfernt war. Die Emission beginnt zunächst auf der Nickeloberfläche. Dann wird erst allmählich das Bariumoxyd formiert und übernimmt bei verringerten Kathodentemperaturen die Emission. Schließlich überzieht sich im Laufe der Formierung die Nickelfläche mit einer vollkommen gleichmäßigen Emission, die durch dunkle Streifenmuster unterbrochen ist. Bei Betrachtung der Kathode im Lichtmikroskop erkennt man, daß diese Streifen mit Scharten und Schrammen zusammenfallen, die bei der Entfernung des Oxydes in den Nickelträger eingeritzt wurden[1]).

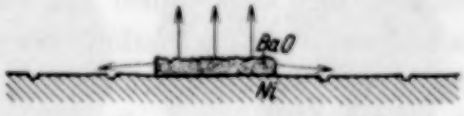

Fig. 4.
Schnitt durch die teilpastierte Kathode.

Diese Beobachtungen erinnern an eine Arbeit von Davisson und Pidgeon[2]), die einen mit Bariumoxyd bedeckten Wolframfaden einem reinen, metallischen Wolframfaden gegenüber ausspannten. Die spezifischen Emissionen beider Drähte waren zu Anfang vollständig verschieden. Nach einiger Zeit zeigte dann der pastierte Faden eine Abnahme, der Metallfaden eine Zunahme der spezifischen Emission. J. A. Becker[3]) konnte zeigen, daß dieser Effekt darauf zurückgeführt werden muß, daß bei der Emission metallisches Barium vom Oxydfaden abdampft und zum Teil den reinmetallischen Faden überzieht, der dann dieselbe spezifische Emission zeigt, als wenn man ihn aus einer Bariumquelle durch Verdampfen mit reinem metallischen Barium überzieht.

Wenden wir die Erfahrungen der amerikanischen Forscher auf unsere elektronenmikroskopischen Beobachtungen an, so wird die emittierende Oxydinsel ebenfalls metallisches Barium in den Raum aussenden, das geradlinig in das Vakuum dampft und damit in der Hauptsache für die Emission verlorengeht. Nur ein geringer Teil wird streifend auf die Nickelfläche auftreffen und dort eine Erhöhung der Emission bewirken. Fig. 4 zeigt einen Schnitt durch die Kathode zur besseren Verdeutlichung des Gesagten. Durch die streifende Inzidenz und die Geradlinigkeit der Bariumatomstrahlen werden die Vertiefungen in der Nickeloberfläche nicht erreicht

[1]) Aus Raummangel wurde auf die Wiedergabe der Bilder verzichtet.
[2]) C. Davisson u. H. A. Pidgeon, Phys. Rev. **15**, 553, 1920.
[3]) J. A. Becker, ebenda **34**, 1323, 1929.

werden. Sie erscheinen infolgedessen als dunkle, emissionsfreie Striche auf dem gleichmäßig emittierenden Untergrund im elektronenoptischen Bild neben stark emittierenden Streifen, die den erhabenen Stellen entsprechen.

Sind die geäußerten Anschauungen richtig, so müssen in markanter geometrischer Form eingravierte Figuren die Erscheinungen noch deutlicher und überzeugender zu zeigen vermögen. Da es schwierig ist, eine Fläche, auf die sich die Emissionssubstanz während der Untersuchung niederschlagen soll, vollkommen frei von den geringsten Spuren von Oxyd zu halten, wurden die weiterhin verwandten Kathoden nur an den Stellen mit Oxyd versehen, die nachher wirklich Oxydemission zeigen sollten. Die übrige Fläche war *vor* der Pastierung sauber poliert und mit einem Strichnetz

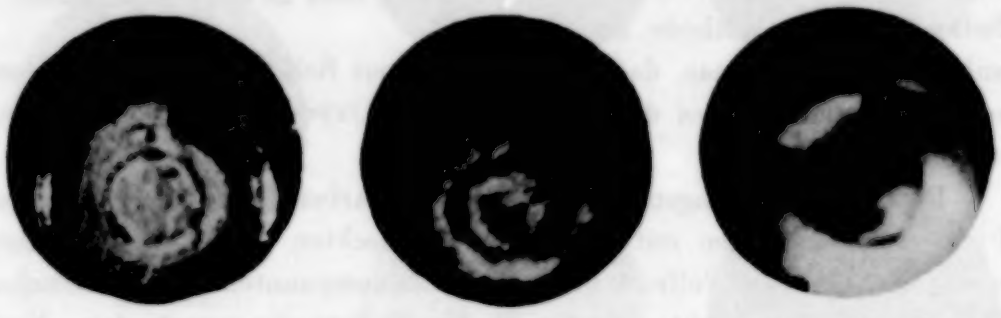

Fig. 5.
Wanderung der Emissionssubstanz auf einer teilweise pastierten Kathode. V = 30.

versehen. Fig. 5 zeigt das lichtmikroskopische Bild einer derartigen Kathode mit einem System von konzentrischen Kreisen. Der kleine Oxydfleck im Zentrum der Figur wurde dadurch aufgetragen, daß ein winziger Tropfen einer Aufschlämmung von Oxyd in Methanol auf die Nickelfläche gebracht wurde. Fig. 5 zeigt weiter den Verlauf der Aktivierung und der Überdampfung auf der Kathode. Auch hier emittiert der Nickelträger zuerst; erst später verschwindet die Nickelemission, die durch oberflächliche Adsorption[1]) bedingt sein mag; die Oxydemission tritt in den Vordergrund. Nach einiger Zeit dampft dann die Emissionssubstanz auf den Nickelträger über, das Ringsystem bleibt dabei frei von Emission[2]).

Bemerkenswert ist dabei, daß die charakteristische Form des emittierenden Oxydflecks während der ganzen Versuchsreihe vollkommen unverändert erhalten bleibt. Ein Ausfließen von flüssigem metallischen Barium auf der

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. techn. Phys. **4**, 304, 1923.

[2]) Aus technischen Gründen kann der Bildausschnitt der Fig. 5 nicht in allen Bildern denselben Teil der Kathodenoberfläche wiedergeben.

Nickeloberfläche scheint danach gegenüber der Verdampfung keine wesentliche Rolle zu spielen, was vielleicht dadurch zu erklären ist, daß das flüssige Bariummetall im Oxyd durch Kapillarkräfte zurückgehalten wird.

Um die Reproduzierbarkeit der gefundenen Erscheinungen zu prüfen und eine größere Menge metallischen Bariums auf den Nickelträger über-

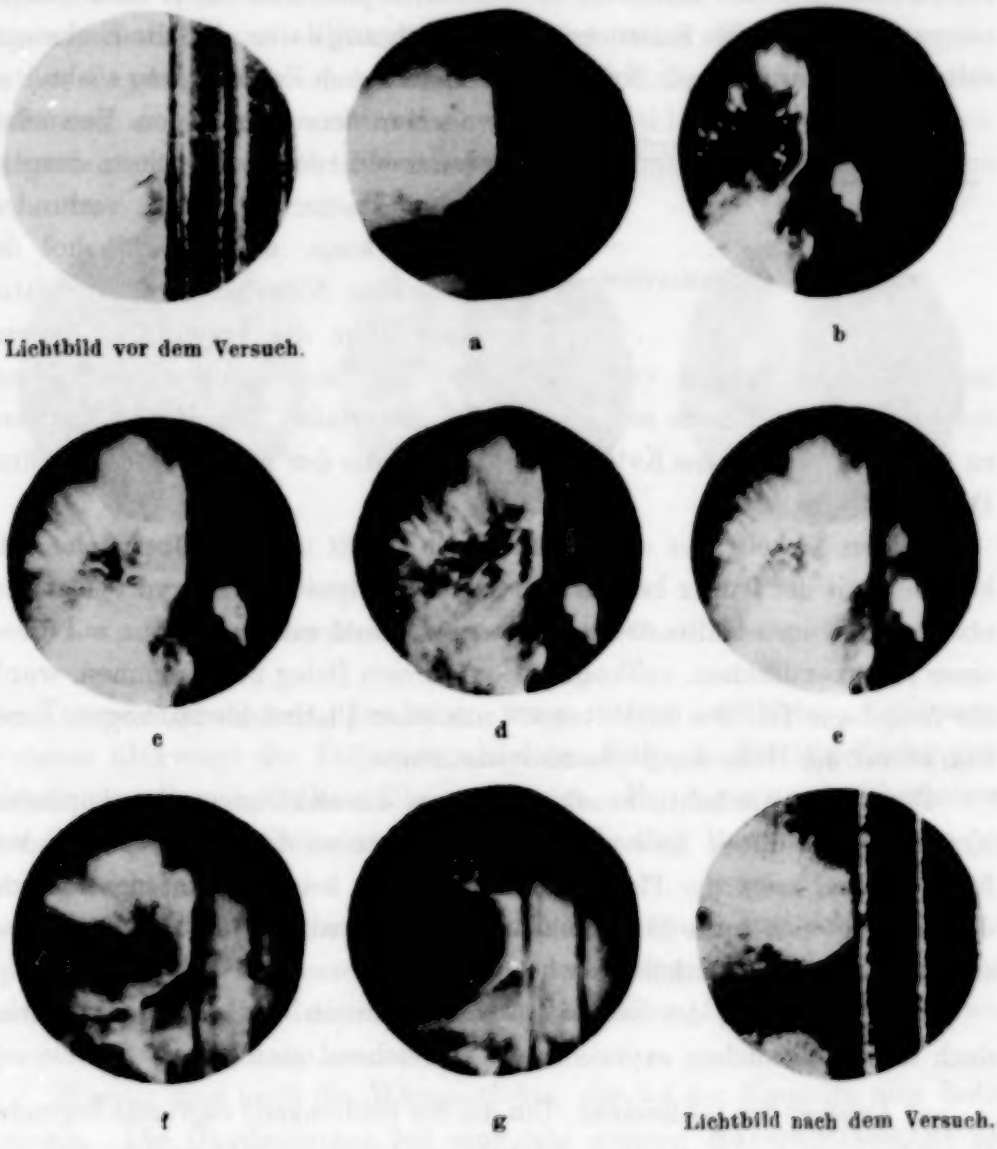

Fig. 6.
Wanderung der Emissionssubstanz auf einer halbpastierten Kathode. V = 36.

dampfen zu können, wurde noch eine weitere Kathode in der geschilderten Weise behandelt. Die eine Hälfte der Kathodenfläche wurde mit der Alkoholpaste mit Oxyd überzogen, während auf die andere ein System paralleler Geraden eingraviert wurde. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Fig. 6

zeigen die Kathode vor und nach der Versuchsreihe. Man bemerkt einen deutlichen Verbrauch von Oxyd, die Grenze des Oxyds weicht als Folge der Elektronenemission vom ersten Strich merklich zurück. In der Reihe der elektronenmikroskopischen Bilder dagegen bemerkt man neben den schon bekannten Erscheinungen der beginnenden Emission ein deutliches Hinüberwandern der Emission in das Strichsystem hinein[1]). Die Striche zeigen auch hier keine Emission; eine Bestätigung dafür, daß die Emissionssubstanz sich nicht durch Kriechen, sondern durch *Verdampfung* ausbreitet.

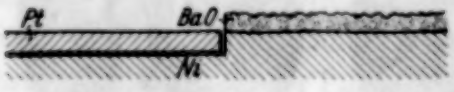

Fig. 7.
Schnitt durch die Platinkathode.

Man kann zu diesen Versuchen einwenden, daß bei noch so sorgfältigem Pastieren nicht verhindert werden kann, daß der Alkohol der Paste den Nickelträger in unmittelbarer Nähe des Oxydflecks benetzt und vielleicht Spuren von Oxyd über die makroskopischen Grenzen des Oxydbelages hinaus auf dem Nickel hinterläßt. Um diesem Einwand zu begegnen, wurde eine Kathode hergestellt, die den in Fig. 7 dargestellten Querschnitt hatte.

In den Nickelträger wurde eine Stufe gefeilt und die Oberfläche vollkommen mit der früher bereits angewandten Ölpaste mit Oxyd belegt, das aber von der einen Hälfte nachträglich wieder entfernt wurde. Um auf dieser einen rein metallischen, vollkommen oxydfreien Belag zu bekommen, wurde der freigelegte Teil des Nickelträgers mit einer Platinfolie überzogen, deren Stärke mit der Höhe der Stufe übereinstimmte.

Fig. 8 zeigt die lichtmikroskopische und die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu dieser Kathode. Im Gegensatz zu den bisher verwandten Nickelflächen zeigt die Platinoberfläche selbst keinerlei Anfangsemission. Jedoch zeigt sich auch hier die allmähliche Überdampfung der Emissionssubstanz auf die Platinfolie.

Die Wanderung der Emissionssubstanz durch Überdampfung scheint nach diesen Versuchen experimentell ausreichend gesichert.

c) Deutung der Bildumkehr. Um die der Bildumkehr zugrunde liegenden Vorgänge auf der Kathode verstehen zu können, müssen wir auf den Mechanismus der Emission der Oxyde etwas näher eingehen. Wir wollen den Arbeiten über Oxydkathoden[2]) einige Tatsachen entnehmen und danach

[1]) Bemerkenswert in Fig. 8, Bild d und e ist das Erscheinen der Kristallstruktur des Nickelträgers; der Effekt wurde bereits von Brüche und Johannson (ZS. f. Phys. **84**, 56, 1933) an Barium-Aufdampfkathoden gefunden.
[2]) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von A. Gehrts, l. c.

fragen, was auf der Kathodenfläche geschieht, wenn wir einige physikalische Größen — etwa die Kathodentemperatur oder den Emissionsstrom — ändern.

Den Anstoß zur elektrolytischen Zersetzung des Oxydes gibt eine geringe Anfangsemission des Trägermetalls, die allerdings sehr bald von der Emission des entstehenden Bariummetalls übertroffen wird. Das metallisch abgeschiedene Barium diffundiert vom Ort seiner Entstehung langsam an die Oxydoberfläche und hinaus in den Entladungsraum. Allmählich stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Anzahl der elektrolytisch entstehenden und der der fortdiffundierenden Bariumatome ein, das stark von

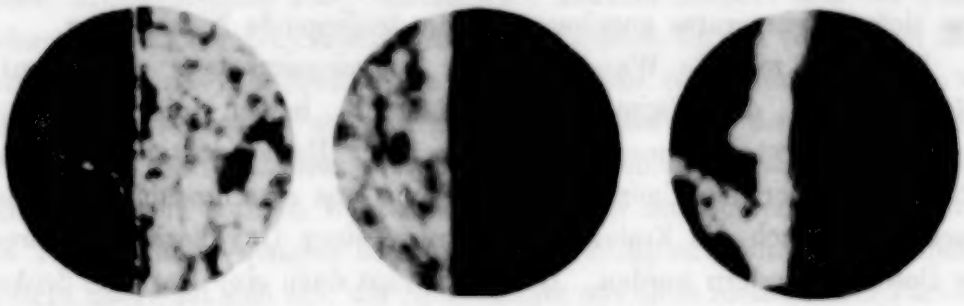

Fig. 8.
Wanderung der Emissionssubstanz auf Platin. V = 40.

der Temperatur abhängt. Bei hohen Temperaturen und kleinen Emissionsströmen überwiegt die Diffusion, als deren Folge in der Oberfläche eine Verarmung an metallischem Barium eintritt. Man kann durch Überheizen der Kathode ohne Emissionsstrom praktisch alles Bariummetall aus der Oxydschicht entfernen.

Dagegen tritt bei geringen Kathodentemperaturen und hohen Anodenspannungen die Diffusion gegenüber der elektrolytischen Abscheidung zurück, so daß die Emissionssubstanz bei dieser Behandlung stark angereichert werden kann.

Wichtig sind auch die Wärmeeffekte, die bei der Emission eine Rolle spielen. Die Oxydsubstanz hat eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum Trägermetall, so daß sich Temperaturdifferenzen längs ihrer Oberfläche und in Richtung auf den Träger nur sehr langsam ausgleichen.

Die Elektronen entziehen beim Austritt aus der Oxydschicht der Oberfläche einen bestimmten Energiebetrag, die thermische Austrittsarbeit, die aus dem Wärmeinhalt der Kathode ersetzt werden muß, es tritt der sogenannte „Abkühlungseffekt“ ein.

Demgegenüber tritt eine Aufheizung des Volumens der Oxydschicht dadurch ein, daß die Schicht einen gewissen Ohmschen Widerstand darstellt, der bei fließendem Emissionsstrom Leistung aufnimmt und Joulesche Wärme erzeugt.

Bei größeren Strömen und dicken, gleichmäßigen Oxydschichten kann nach Beobachtungen von Espe[1]) die „Aufheizung" der Oxydschicht sogar den Abkühlungseffekt überwiegen. Die Temperatur der Oxydschicht wird also in diesem Falle die des Nickelträgers übertreffen.

Wird hingegen der Emissionsstrom abgeschaltet, so stellen sich die Temperaturen als Gleichgewicht von Wärmeleitung und Strahlung ein. Dann wird die Oxydoberfläche infolge ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit eine tiefere Temperatur annehmen als der freiliegende Nickelträger.

Nachdem wir die Wanderung der Emissionssubstanz experimentell gefunden und die Wärmeeffekte aufgezählt haben, die auf Oxydkathoden auftreten können, wollen wir unter Berücksichtigung der Anschauungen über den Emissionsmechanismus uns zusammenhängend klarmachen, wie sich die Emissionsverhältnisse einer Oxydkathode während des Betriebes ändern werden. Wir wollen uns dazu eine Kathode denken, deren Oberfläche teils aus Nickel (Strichsystem), teils aus Oxydflächen relativ großer Dicke zusammengesetzt ist und mit der wir im Gedankenversuch verschiedene Operationen vornehmen wollen.

Versuch I. Wir heizen eine solche Kathode erstmalig unter Anlegung von Anodenspannung. Dann werden die Oxydflächen noch keine Elektronen liefern können, da sie noch kein freies Barium enthalten. Dagegen werden die Nickelflächen eine geringe Anfangsemission zeigen. Sie werden sich daher bei beginnender Formierung im Elektronenmikroskop hell von den dunklen Oxydpartien abheben.

Versuch II. Wir „formieren" dadurch, daß wir bei reichlicher Heizung der Kathode Emissionsstrom entnehmen. Dann reichert sich allmählich das metallische Barium in der Oxydschicht an, so daß diese mit zur Emission beiträgt. In diesem Stadium wird also die Kathode sowohl auf den Nickel- als auch auf den Oxydflächen emittieren.

Versuch III. Wir brechen nun den Formierungsprozeß dadurch ab, daß wir den Emissionsstrom unterbrechen, indem wir die Anodenspannung abschalten. Die Neuerzeugung von Bariummetall wird damit abgebrochen. Das noch vorhandene Barium diffundiert allmählich in den Raum vor der Kathode, und zwar um so stärker, je höher die Kathodentemperatur ist.

[1]) W. Espe, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **5**, 29, 46, 1927.

Nach unseren Überlegungen über die Temperaturverteilung an der Kathodenoberfläche hat der Nickelträger die höchste Temperatur, hier verschwindet also etwa vorhandenes Bariummetall zuerst, während es in der Oxydschicht noch einige Zeit zurückgehalten wird. Emittiert die so vorbehandelte Kathode Elektronen, so werden diese jetzt ausschließlich von den oxydbedeckten Teilen der Kathode geliefert werden können. Elektronenoptisch beobachtet müßten also die Nickelflächen dunkel und die Oxydflächen hell erscheinen.

Versuch IV. Wir fahren im Experiment fort und setzen die Kathode längere Zeit hindurch bei niedrigen Temperaturen der Einwirkung eines hohen Anodenstromes aus. Metallisches Barium reichert sich bei dieser Behandlung in der Oxydschicht an, die Diffusion ist auf ein kleines Maß herabgesetzt, die Temperatur der Oxydsubstanz liegt allerdings, wie wir gesehen haben, infolge des Aufheizeffektes über der des Nickelträgers. Treffen also Bariumatome, die aus der Oxydschicht verdampft sind, auf reine Nickelteile auf, so werden sie infolge der niedrigeren Temperaturen des Trägermetalls weniger leicht wieder verdampfen können. Im Gleichgewicht überzieht sich also der Nickelträger mit einer metallischen Bariumschicht, die wegen ihres geringen Querwiderstandes keinen merklichen Aufheizeffekt zeigt und sich infolgedessen ständig verstärkt. Bei elektronenoptischer Betrachtung müssen also die Nickelflächen wiederum zu emittieren anfangen.

Wir kommen nun dazu, die Richtigkeit der Gedankenversuche an Hand von elektronenmikroskopischen Experimenten dadurch zu prüfen, daß wir die beschriebenen Experimente wirklich durchführen.

Fig. 1, Bild *a* zeigt das Emissionsbild einer Kathode im ersten Emissionsstadium. Das Strichsystem ist als helles Kreuz auf dem dunklen Oxydgrund zu sehen, genau wie es in Versuch I verlangt wurde.

Bei fortschreitender Formierung beginnt dann nach Versuch II die Emission der oxydbedeckten Oberfläche, wie aus Fig. 1, Bild *b* und *c* ersichtlich ist, die Kathoden in diesem Zustand zeigen.

Versuch III wurde dadurch realisiert, daß die Kathode bei hoher Temperatur und unterbrochener Emission ausgeglüht wurde. Fig. 1, Bild *e* zeigt deutlich die von den obigen Überlegungen geforderten Erscheinungen. *Das bisher „negative" Bild hat sich umgekehrt.*

Schließlich wollen wir die Richtigkeit der Überlegungen zu Versuch IV prüfen. Wir formieren also die Kathode bei hohen Anodenspannungen und niedriger Heizung. Unter diesen äußeren Bedingungen konnte die in Fig. 5,

6 und 8 gezeigte Wanderung der Emissionssubstanz auf den teilpastierten Kathoden erreicht werden. Es ist zu vermuten, daß die Wanderung auch auf Kathoden mit Strichsystemen stattfindet. Tatsächlich kann man nach einiger Zeit eine deutliche Zunahme der Emission der Nickelteile feststellen (Fig. 1, Bild *f*), die sogar, wie aus hier nicht wiedergegebenen Aufnahmen hervorgeht, schließlich die der Oxydfläche übertreffen kann; es entsteht genau, wie in Versuch IV gefordert wird, wiederum ein „negatives" Bild. *Das bisher „positive" Bild hat sich also umgekehrt.*

Die elektronenoptischen Beobachtungen bestätigen also die Richtigkeit des Gedankenversuchs und damit der zugrunde gelegten Vorstellungen über den Emissionsmechanismus. Gleichzeitig zeigen sie, daß man sowohl im elektrischen als auch im magnetischen Elektronenmikroskop die „Bildumkehr" vollkommen willkürlich leiten kann. Es läßt sich also mit Hilfe der Anschauungen über die Elektronenemission von Erdalkalioxyden und unter Berücksichtigung der experimentell gefundenen Wanderung der Emissionssubstanz eine zwanglose Deutung der „Bildumkehr" an Emissionsbildern von Oxydkathoden geben. Dadurch ist andererseits eine neue Stütze für die Anschauung von der Bedeutung des metallischen Bariums bei der Elektronenemission von Oxydkathoden gefunden.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche zur Deutung der „Bildumkehr" elektronenoptischer Emissionsbilder durchgeführt. Dabei ist unter „Bildumkehr" zu verstehen, daß auf Oxydkathoden, in deren Belag ein Strichsystem geritzt ist, einmal die oxydbedeckte Fläche und nach der „Umkehr" das Strichsystem stärker emittiert.

1. Die „Bildumkehr" ist sowohl im elektrischen als auch im magnetischen Elektronenmikroskop nachweisbar.

2. Die „Bildumkehr" wird nicht durch Verzerrungen des elektrischen Feldes an der Oberfläche einer unebenen Kathode bedingt, sondern ist, wie an einer ebenen Kathode gezeigt werden kann, durch Emissionsänderungen auf der Kathode selbst verursacht.

3. Als Ursache für die „Bildumkehr" wird die Überdampfung der Emissionssubstanz in das Strichsystem hinein gefunden. Die Wanderung von Bariummetall wird an mehreren Kathoden gezeigt.

4. Die gewonnenen Anschauungen über die „Bildumkehr" werden dadurch bestätigt, daß sich durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen die Umkehr der Emission willkürlich leiten läßt.

5. Die beobachteten Erscheinungen und die gegebene Deutung stehen mit den neueren Anschauungen über die Bedeutung des metallischen Bariums für die Emission der Oxydkathoden im Einklang. Damit ist eine weitere Stütze dieser Auffassung mit Hilfe des Elektronenmikroskops gefunden worden[1]).

[1]) Wie bereits eingangs erwähnt ist, wurde das Wort „Bildumkehr" als neutrale Bezeichnung für einen im einzelnen unbekannten Vorgang gewählt. Jetzt wissen wir, daß der Umkehr des Leuchtschirmbildes ein einfacher Vorgang auf der Kathode entspricht. Eine neue, auf das Wesen dieses Vorganges Bezug nehmende Bezeichnung einzuführen wäre jetzt zwar möglich, doch wollen wir davon Abstand nehmen.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen.

II.[1]) Das Quecksilberspektrum zwischen 1190 und 600 Å aus der Anregung der $(5\,d)^{10}$-Schale (Hg I^b).

Von **H. Beutler** in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1933.)

Auf dem Kontinuum von Entladungen in He und Ar als Hintergrund werden in Hg-Dampf Absorptionsserien aufgenommen und vermessen, die jenseits der Ionisierungsgrenze (1188 Å) nach kurzen Wellen zu liegen. Fast alle Linien können zu Rydberg-Serien zusammengefaßt werden, die zu den Termen $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,{}^2D_{5/2,\,3/2}$ des Hg^+ konvergieren. Die Linien werden als Übergänge $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mp\,{}^1P_1,\,{}^3P_1$ oder ${}^3D_1$ oder auch $\rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mf$ ${}^1P_1$ oder ${}^3P_1$ angesprochen. Dieses Spektrum wird als Hg I^b bezeichnet, in der Röntgen-Nomenklatur entspricht es der Anregung der O_3-Schale. Die Analyse gelingt auf Grund der Hundschen Theorie. Mittels eines Abschätzungsverfahrens werden die Terme mp von jenen mf unterschieden. Der tiefste Term $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p\,{}^1P_1$ liegt unterhalb der normalen Seriengrenze im diskreten Spektrum (Shenstone und Russell). Diese Serie $m\,{}^1P_1$ konvergiert zu Hg^+ ${}^2D_{5/2}$, ihre Terme dicht oberhalb der normalen Grenze sind diffus (Autoionisation), die höheren werden stetig schärfer. Die Serie $m\,{}^3P_1$ liegt ganz oberhalb der normalen Grenze, die tiefsten Terme sind sehr diffus. Jedem ihrer Glieder benachbart liegt ein $m\,{}^3D_1$-Term, der scharf ist; die beiden letzten Serien konvergieren zu ${}^2D_{3/2}$ des Hg^+. Aus $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mf$ entstehen 2 Serien, je eine zu ${}^2D_{5/2}$ und ${}^2D_{3/2}$ konvergierend. Die Anregungsenergien der stärksten Absorptionslinien stimmen *nicht* mit den in diesem Bereich gefundenen Ultraionisierungspotentialen überein.

Experimentelles. Das zur Aufnahme des Absorptionsspektrums im Gebiet von 1200 bis 600 Å verwendete Hg war durch Vakuumdestillation gereinigt worden. Einige Gramm wurden in das Absorptionsrohr (25 cm Länge) der in Teil I beschriebenen Apparatur hineingebracht. Für die Vergleichsaufnahmen der Lichtquelle (ohne Hg-Absorption) war es dann nötig, das Hg durch Kühlung mit festem CO_2 auszufrieren, denn die Absorption macht sich schon bei 0,002 mm (Sättigungsdampfdruck bei Zimmertemperatur) deutlich bemerkbar. Um die höheren Serienglieder zu erhalten, wurde der Hg-Dampfdruck bis auf 10 mm (Rohrtemperatur 220°) gesteigert. Bei diesen hohen Konzentrationen tritt eine Störung auf: Hg-Tröpfchen

[1]) I. Teil ZS. f. Phys. **86**, 495, 1933.

kondensieren auf dem Spektrographenspalt, weil die zirkulierenden He-Gasströme dann die Diffusion des schweren Hg-Dampfes nicht mehr genügend zurückdrängen können. Dies gibt zu einer Störung Anlaß: Infolge der annähernd normalen Aufstellung des Konkavgitters zum Strahlengang (bei etwa 1000 Å in erster Ordnung) wird der Spalt nahezu stigmatisch abgebildet, und Spaltfehler verursachen dann Querstriche in dem Absorptionsspektrum auf der Platte (Fig. 1). Dadurch wird nicht nur die Schönheit der Aufnahmen, sondern auch die Erkennbarkeit schwacher Absorptionslinien erheblich herabgesetzt, so daß der Erhöhung des Hg-Druckes eine Grenze gesetzt ist.

Auf dem He-Kontinuum sind nur die unterhalb 1000 Å liegenden Absorptionslinien zu beobachten (Fig. 1), von denen die intensiveren mit

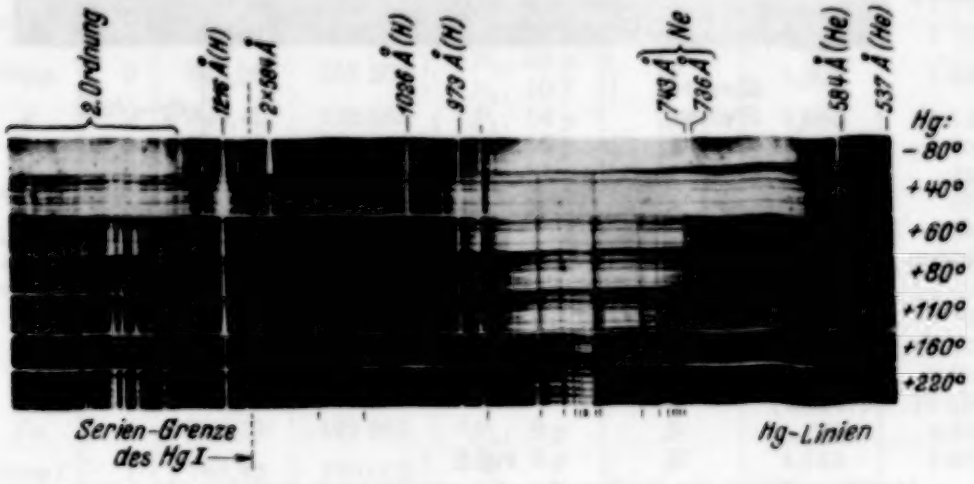

Fig. 1.
Absorptionslinien des Hg-Dampfes (bei verschiedenen Sättigungsdrucken im Absorptionsgefäß) auf dem He_2-Kontinuum.

Intensitätsschätzung und Zuordnung bereits angegeben wurden[1]). Die Einordnung hatte gezeigt, daß niedrigere Serienglieder bei etwa 1100 bis 1200 Å, außerhalb des He_2-Kontinuums, zu erwarten sind. Für diese Linien[2]) war es notwendig, andere Lichtquellen zu benutzen. Infolge der Diffusität einiger zu den tiefen Termen führender Linien, die eine Breite von vielen Å aufweisen, gelang es, schon auf dem Viellinienspektrum des H_2 als Hintergrund die Absorptionsstellen bei 1100 Å aufzufinden (Fig. 2a). Die Benutzung einer Entladung der gleichen Form, wie sie für He oben (Teil I) beschrieben

[1]) H. Beutler, Naturwissensch. **20**, 673, 1932.

[2]) Herr Prof. Paschen hat mich liebenswürdigerweise auf die Wichtigkeit der Vervollständigung der Serien in dieser Richtung hingewiesen.

ist, in Ar von etwa 15 mm Druck lieferte eine geeignete kontinuierliche Emission zwischen 1020 und 1250 Å, die aus den stark verbreiterten Resonanzlinien mit anschließendem kanellierten Bandenspektrum besteht[1]). Auf diesem Hintergrunde sind eine sehr diffuse und eine mäßig scharfe Hg-Linie in Absorption gut vermeßbar (Fig. 2b).

Die Messung erfolgte im Zeiss-Komparator gegen Ne-Linien in erster und zweiter Ordnung, gegen Hg-Linien und einige Glieder der Lyman-

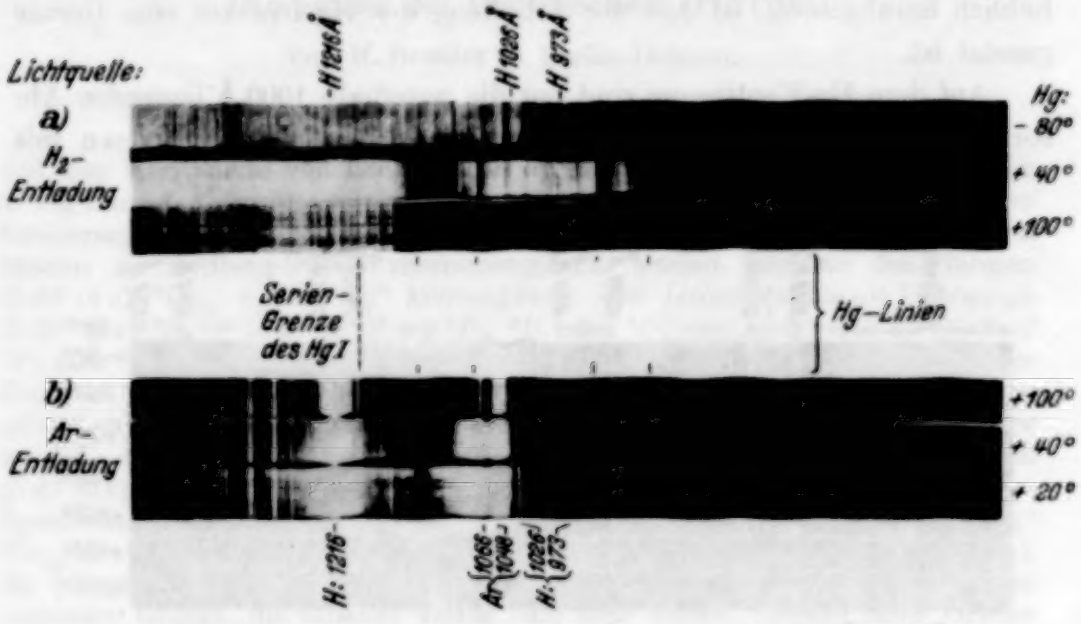

Fig. 2.
Absorptionslinien des Hg-Dampfes (bei verschiedenen Sättigungsdrucken im Absorptionsrohr) auf der Emission von H_2 und Ar als Hintergrund. Die Seriengrenze der Hg I ist kaum bemerkbar (Fig. 2a).

H-Serie. Bei den diffusen Linien wurde lediglich der geschätzte Schwerpunkt vermessen; die Genauigkeit der Wellenlängenangabe für die gut definierten Linien beträgt $\pm$ 0,04 Å, die relative Genauigkeit dürfte besser sein.

In der Tabelle 1 sind die Linien, nach Wellenlängen geordnet, mit Angabe der Intensität, Diffusität, Wellenzahl und Zuordnung verzeichnet.

Deutung. Die Seriengrenze des Hg-Bogenspektrums liegt bei 1188 Å, der Ionisierungsspannung von 10,38 Volt entsprechend. Absorptionslinien, deren Wellenlänge geringer ist, können also nicht mehr diskreten Termen des normalen Hg-Bogenspektrums zugeordnet werden.

---

[1]) Dieses Emissionsspektrum und analoge in Krypton und Neon erhaltene werden in einer späteren Mitteilung beschrieben werden.

Tabelle 1.

Hg I^b-Linien.

Schärfe [1]	Int.	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm^{-1}	Zuordnung [2]	Grenze [3]	Effekt. Quantenzahl	Term cm^{-1}
ss		1301,00	76 864	$^1P_1$, 6 *p*	*A*	1,601	42 828
U (*v*)	100	1126,6	88 760	$^3P_1$ "	*B*	1,545	45 970
s	8	1066,8	93 737	$^3D_1$ "	*B*	1,636	40 995
U	20	944,45	105 881	$^1P_1$, 7 *p*	*A*	2,819	13 811
u	10	890,69	112 272	$^1P_1$, 8 *p*	*A*	3,846	7 420
u	2	877,11	112 725	$^3P_1$, 5 *f*	*A*	3,969	6 967
u	4	869,30	115 035	$^1P_1$, 9 *p*	*A*	4,854	4 657
fs	2	867,74	115 242	$^3P_1$, 6 *f*	*A*	4,966	4 450
fs	2	858,38	116 498	$^1P_1$, 10 *p*	*A*	5,862	3 194
fs	1	857,52	116 616	$^3P_1$, 7 *f*	*A*	5,973	3 076
fs	1	852,12	117 355	$^1P_1$, 11 *p*	*A*	6,852	2 337
fs	0	851,63	117 422	$^3P_1$, 8 *f*	*A*	6,953	2 270
fs	0	848,07	117 915	$^1P_1$, 12 *p*	*A*	7,858	1 777
fs	00	847,72	117 964	$^3P_1$, 9 *f*	*A*	7,969	1 728
dopp.	0	845,26	118 307	$^1P_1$, 13 *p* $^3P_1$, 10 *f*	*A*	8,901	1 385
s	0	843,42	118 565	$^1P_1$, 14 *p*	*A*	9,860	1 127
s	0	842,02	118 762	$^1P_1$, 15 *p*	*A*	10,86	930
s	0	840,97	118 912	$^1P_1$, 16 *p*	*A*	11,86	780
s	00	840,13	119 029	$^1P_1$, 17 *p*	*A*	12,86	663
s	00	839,50	119 119	$^1P_1$, 18 *p*	*A*	13,84	573
u (*v*)	20	833,66	119 953	$^3P_1$, 7 *p*	*B*	2,725	14 779
s	5	828,40	120 715	$^3D_1$, 7 *p*	*B*	2,798	14 017
u	10	787,57	126 973	$^3P_1$, 8 *p*	*B*	3,765	7 759
s	2	785,83	127 254	$^3D_1$, 8 *p*	*B*	3,831	7 478
fs	1	782,66	127 770	$^1P_1$, 5 *f*	*B*	3,970	6 962
fs	00	777,71	128 582	?	—	(4,224?)	(6 150)?
fs	4	769,70	129 921	$^3P_1$, 9 *p*	*B*	4,776	4 811
dopp?	1	768,92	130 053	$^3D_1$, 9 *p* ?	*B*	4,843	4 679
fs	0	767,57	130 281	$^1P_1$, 6 *f*	*B*	4,965	4 451
fs	2	760,78	131 444	$^3P_1$, 10 *p*	*B*	5,777	3 288
s	00	760,25	131 535	$^3D_1$, 10 *p*	*B*	5,859	3 197
s	1	759,62	131 644	$^1P_1$, 7 *f*	*B*	5,961	3 088
u	2	755,77	132 345	$^3P_1$, 11 *p*	*B*	6,780	2 387
U	0	—	—	?	—	—	—
u	1	754,14	132 602	$^1P_1$, 8 *f* (?)	*B*	7,178	2 130
s	2	752,33	132 921	$^3P_1$, 12 *p*	*B*	7,788	1 811
s	1	750,12	133 312	$^3P_1$, 13 *p*	*B*	8,78	1 420
s	0	748,57	133 588	$^3P_1$, 14 *p*	*B*	9,78	1 144
s	0	747,43	133 792	$^3P_1$, 15 *p*	*B*	10,80	940
s	00	746,60	133 940	$^3P_1$, 16 *p*	*B*	11,77	792
s	00	745,95	134 057	$^3P_1$, 17 *p*	*B*	12,76	675

[1]) *U* = ganz unscharf, *u* = unscharf, *fs* = fast scharf, *s* = scharf, *ss* = sehr scharf, (*v*) = nach Violett abschattiert.

[2]) Es ist der Term genannt und die Lage des Leuchtelektrons.

[3]) *A* bedeutet $^2D_{5/2}$ $(5\,d)^9$ $(6\,s)^2$ des Hg^+, liegt 119692 cm^{-1} über Hg $^1S_0$ $(5\,d)^{10}$ $(6\,s)^2$. *B* bedeutet $^2D_{5/2}$ $(5\,d)^9$ $(6\,s)^2$ des Hg^+, liegt 134732 cm^{-1} über Hg $^1S_0$ $(5\,d)^{10}$ $(6\,s)^2$.

Zunächst könnte man daran denken, daß in einem Akt Ionisierung des Hg-Atoms und Anregung des gebildeten Hg-Ions bei der Lichtabsorption vor sich geht. Eine Absorption dieser Art muß eine besondere Form der Linien bewirken: (mäßig) scharfe Kante nach langen Wellen und allmähliche Abschattierung nach kurzen Wellen zu, in der Art eines „Grenzkontinuums", denn bei diesem Elementarprozeß können größere Beträge kinetischer Relativenergie von dem System Hg^+-Ion—Elektron aufgenommen werden. Eine solche Linienform wird aber bei den meisten Hg-Absorptionslinien zwischen 1100 und 740 Å nicht angetroffen, sie sind beträchtlich schärfer.

Die Wellenlängen für die „Linien", die aus solchen Absorptionen möglich wären, sind leicht zu berechnen: ihre Energie ist die Summe der Ionisierungsenergie des Atoms plus der Anregungsenergie des Ions. Beim Hg liegen nun die meisten beobachteten Absorptionslinien in dem Energiebereich *zwischen* den beiden tiefsten Termen des Hg^+. Daraus folgt, daß der obere Zustand der Absorption kein Ionenterm ist, was auch schon wegen der Schärfe der Linien unwahrscheinlich war.

Die Vermessung der *Linien* bzw. ihrer Schwerpunkte, führt zu dem Ergebnis, daß sie *in eindeutiger Weise zu Rydberg-Serien zusammengefaßt* werden können: von den beiden intensivsten Serien liegen je 12 Glieder vor. Diese große Anzahl erlaubt eine recht genaue Berechnung der Seriengrenzen: auf $\pm$ 8 cm^{-1} (etwa 0,04 Å entsprechend) sind die meisten Linien zu vermessen, so daß also die Bestimmung der Grenze auf $\pm$ 3 cm^{-1} möglich ist.

Seriengrenzen. Die neuen Absorptionsserien konvergieren zu Termen, die aus dem Funkenspektrum des Hg bekannt sind: zu den *beiden tiefliegenden, metastabilen Termen* $^2D_{5/2}$ und $^2D_{3/2}$ *des* Hg^+, die von Paschen[1]) aufgefunden worden sind. Diesen Termen wird die Elektronenkonfiguration $(5\,d)^9\,(6\,s)^2$ zugeschrieben; sie sind also aus dem Grundterm $(5d)^{10}\,6s$ des Hg^+ so abzuleiten, daß ein Elektron aus der tiefer gelegenen, abgeschlossenen $(5\,d)^{10}$-Schale in die niedrigste unbesetzte Bahn $6\,s$ gehoben wird. Diese Bahn war im Grundterm des Hg-Atoms $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ besetzt gewesen, beim Prozeß $Hg \rightarrow Hg^+$ frei geworden.

In erster Näherung lassen sich alle beobachteten Absorptionslinien in Serien ordnen, die zu diesen Grenzen konvergieren; nur einige sehr schwache Linien und einige recht diffuse Gebilde bleiben übrig. Diese gehören wahrscheinlich anderen Systemen und Grenzen an[2]).

---

[1]) F. Paschen, Berl. Ber. 1928, S. 536.

[2]) Vermutlich liegt der Absorption bei diesen Linien die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen zugrunde.

Der Grundzustand der Absorption ist also das neutrale Hg-Atom $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$, die angeregten Terme konvergieren zu Grenzen $(5\,d)^9\,(6\,s)^2$. Die *Struktur dieser oberen Terme* muß dann nach der Theorie von Hund $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,l$ *des neutralen* Hg-*Atoms* sein, worin $l = s, p, d \ldots$ bedeuten könnte. Daraus geht hervor, daß *bei der Absorption ein* 5 *d-Elektron aus der* $(5\,d)^{10}$*-Schale unterhalb der* $(6\,s)^2$*-Schale angeregt und in der Seriengrenze schließlich entfernt wird.*

Schema der angeregten Terme. Das Schema, das alle für $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,l$ möglichen Zustände zusammenfaßt, ist einfacher als es zunächst scheint. Die abgeschlossene Elektronenschale $(6\,s)^2$ nämlich trägt nichts zu den Aufspaltungsmöglichkeiten bei, und deshalb braucht nur die Konfiguration $d^9\,m\,l$ mit dem Grundterm d^{10} betrachtet zu werden. Ein Schema aus diesen Elektronenbahnen ist einigermaßen gut bekannt: das *Palladiumschema*[1]) aus $(4\,d)^{10}$. Unsere Absorptionslinien sind also als die optischen Kombinationen zu deuten, die im Palladiumschema mit dem Grundterm möglich sind.

Ein (intensiver) optischer Übergang ist mit $\Delta l = \pm 1$ für ein einzelnes Elektron verbunden. Wenn wir also vom Grundterm $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ einen höheren $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,l$ optisch erreichen, so ist $5\,d \to m\,l$ verändert worden; in $5\,d$ war $l = 2$ gewesen, deshalb kann im *angeregten Term nur* $l = 1$ oder $= 3$ sein, also $m\,p$ *oder* $m\,f$ vorliegen. Das System der Absorptionslinien besteht also in

$$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2 \to (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,l,$$

worin

$$l = p; \quad m = 6, 7, 8 \ldots,$$
$$l = f; \quad m = 5, 6, 7 \ldots$$

Für die Untersuchung der *Aufspaltungsmöglichkeiten* aus diesen Konfigurationen genügt es [wegen der Einfachheit des Grundterms $(5d)^{10}(6s)^2 \equiv {}^1S_0$ und der abgeschlossenen Schale $(6\,s)^2 \equiv {}^1S_0$], die Konfigurationen $d^9\,p$ und $d^9\,f$ des Palladiumschemas zu betrachten. Die Elektronen d^9 sind zu ${}^2D_{5/2}$ und ${}^2D_{3/2}$ zusammenfügbar, wie aus den Grenztermen hervorgeht. Dann können ergeben:

$${}^2D_{5/2,\,3/2} + p \to {}^{1,3}P,\ {}^{1,3}D \text{ und } {}^{1,3}F\text{-Terme},$$
$${}^2D_{5/2,\,3/2} + f \to {}^{1,3}P,\ {}^{1,3}D,\ {}^{1,3}F,\ {}^{1,3}G \text{ und } {}^{1,3}H\text{-Terme}.$$

Als obere Terme der Absorption können nur wenige von diesen auftreten. Infolge der Auswahlregel für den Gesamtdrehimpuls ($\Delta J = 0, 1;\ 0 \to 0$

[1]) F. Hund, Linienspektren, S. 201. Berlin, Springer, 1927.

verboten) werden vom Grundterm $^1S_0$ aus *nur Terme mit* $J = 1$ optisch erreicht, das sind also

$$\text{aus } d^9 s^2 p\text{: } {}^1P_1,\ {}^3P_1,\ {}^3D_1,$$
$$\text{aus } d^9 s^2 f\text{: } {}^1P_1,\ {}^3P_1,\ {}^3D_1.$$

Das Auswahlprinzip der Multiplizität, $\Delta S = 0$, ist im Hg I-Spektrum schon verletzt, die Interkombinationen zwischen Singulett- und Triplettsystem sind gut entwickelt, so daß wir diese hier auch erwarten. Dagegen kombinieren die S-Terme dort nicht mit D-Termen, es gilt bei der vorherrschenden Russell-Saunders-Kopplung in Hg I die Regel $\Delta L = \pm 1$ streng. Entsprechend wären im Hg I^b-Spektrum nur die Kombinationen von $^1S_0$ mit den beiden m^1P_1- und den m^3P_1-Reihen zu erwarten, also nur vier Absorptionsserien. Es tritt aber *weiterhin eine starke Serie* aus $(5d)^9_{3/2}\,(6s)^2\,mp$ auf, die nur als $^1S_0 \to {}^3D_1$-*Übergang* erklärt werden kann (siehe unten). — Die beiden Serien nach $(5d)^9\,(6s)^2\,mf$, $^1P_1$- und $^3P_1$-Termen sind schwächer, und die hierzu gehörigen $^3D_1$-Terme sind nicht durch beobachtete Linien belegt.

Es geht aus dem Auftreten von mehr als vier Absorptionsserien hervor, daß die Elektronen in den angeregten Termen nicht mehr streng nach dem Typus $J = (L, S)$ gekoppelt sind. Da die innere $(5d)^9$-Schale durch die $(6s)^2$-Schale vom Leuchtelektron mp oder mf getrennt ist, erscheint es auch plausibel, daß sich — wenigstens teilweise — s_1 und l_1 des Rumpfes (bzw. s_2 und l_2 des Leuchtelektrons) erst zu einer Resultierenden j_1 (bzw. j_2) zusammenfügen, bevor $(s_1 s_2) = S$ und $(l_1 l_2) = L$ gebildet werden.

Von besonderem Interesse ist die *Zuordnung der einzelnen Singulett- und Tripletterme zu einer der beiden Grenzen.* Die theoretischen Prinzipien dafür sind bei komplizierten Spektren noch nicht endgültig geklärt. Gerade im Palladiumschema ist die erste Zuordnung von Hund[1]) (Fig. 3a) auf Grund von Beobachtungen in Emissionsspektren später öfters angezweifelt[2]) worden, so daß Hund[3]) eine andere Möglichkeit dafür angegeben hat. Unsere Absorptionsspektren ergeben jedoch für die $^1P_1$- und $^3D_1$-Terme aus $d^9 s^2\,mp$ mit Evidenz die Richtigkeit der ersten Ableitung (Fig. 3a) von Hund; für die $^3P_1$-Terme liefern beide Methoden $^2D_{3/2}$ als Grenze.

Aus der $d^9 s^2\,mf$-Konfiguration sollten auch drei Serien auftreten: $^1P_1$, $^3P_1$ und $^3D_1$. Zur Grenze $^2D_{5/2}$ können zwei Serien laufen, zu $^2D_{3/2}$

[1]) F. Hund, l. c.

[2]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **29**, 380, 1927; I. E. Mack, O. Laporte u. R. J. Lang, Phys. Rev. **31**, 1124, 1928.

[3]) F. Hund, ZS. f. Phys. **52**, 601, 1929.

eine Serie. Die Beobachtungen liefern nur je eine Serie $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mf$ zu jeder Grenze. Vielleicht ist das Auflösungsvermögen nicht hinreichend zur Trennung der Terme beider Serien zur unteren Grenze. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß eine Serie ausfällt. Der Befund kann so beschrieben werden, daß die $m\,^3D_1$-Serie fehlt — vielleicht, weil in den $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mf$-Termen die (LS)-Kopplung gut ausgebildet ist [im Gegensatz zu den $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p$-Termen] und $\Delta L = 1$ gültig ist. In weiterer Verfolgung dieser Vermutung ist eine Entscheidung über die Zuordnungsart zu den Grenzen möglich: nach der alten Annahme (Fig. 3a) läuft die m^3D_1-Serie aus $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mf$ allein zur oberen Grenze, m^1P_1 und m^3P_1 zur unteren. Es muß daher hier die neue Zuordnung (Fig. 3b) gewählt werden, bei der m^3D_1 zur unteren Grenze ausfällt, m^3P_1 zur unteren und m^1P_1 zur oberen Grenze vorhanden sind.

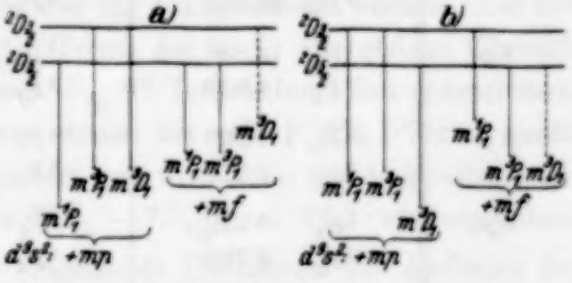

Fig. 3.
Zuordnungsmöglichkeiten der Termserien zu den Grenzen. Das $d^9\,s^2\,m\,p$-Multiplett folgt dem Schema a), das $d^9\,s^2\,m\,f$-Multiplett wahrscheinlich dem Schema b).

Die Seriengrenzen $^2D_{5/2}$ und $^2D_{3/2}$ liegen verkehrt. Aus dem Unterschied in der Zuordnungsart für mp- und mf-Terme ist in Anwendung der Hundschen Regeln zu schließen, daß *das mp-Multiplett verkehrt, das mf-Multiplett des* Hg I^b-*Spektrums dagegen regelrecht liegt.*

Größe der Termwerte. Die Sicherheit für die richtige Identifizierung der Terme als mp bzw. mf ergibt sich aus dem Abschätzungsverfahren für die Termwerte, das in Teil I dargestellt worden ist: Es werden die Anlagerungsenergien des Leuchtelektrons in Bahnen ml an den Rumpf des Hg I^b $(5d)^9(6s)^2$ mit den Energien für gleich indizierte (m, l)-Bahnen bei den sehr ähnlichen Elektronengebäuden Hg I $(5\,d)^{10}\,6\,s$ und Tl I $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ verglichen, im einzelnen:

Hg I	Hg I^b	Tl I
$(5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,p$	$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$	$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,p$
$(5\,d)^{10}\,6\,s\,7\,p$	$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,7\,p$	$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,7\,p$
$(5\,d)^{10}\,6\,s\,8\,p$	$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,8\,p$	$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,8\,p$
⋮	⋮	⋮
$(5\,d)^{10}\,6\,s\,5\,f$	$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,5\,f$	$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,5\,f$
$(5\,d)^{10}\,6\,s\,6\,f$	$(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,f$	$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,6\,f$

Tabelle 2.
Vergleich der Termwerte (cm^{-1}).

	Hg I		Hg I[b]		Tl I	
$6p$	$^1P_1$	30 112	$^1P_1$	42 828	$^2P_{3/2}$	41 470
	$^3P_1$	44 769	$^3P_1$	45 970	$^2P_{1/2}$	49 263
$7p$	$^1P_1$	12 886	$^1P_1$	13 811	$^2P_{3/2}$	14 103
	$^3P_1$	14 519	$^3P_1$	14 779	$^2P_{1/2}$	15 104
$8p$	$^1P_1$	5 368	$^1P_1$	7 420	$^2P_{3/2}$	7 523
	$^3P_1$	7 715	$^3P_1$	7 759	$^2P_{1/2}$	7 895
$9p$	$^1P_1$	4 217	$^1P_1$	4 657	$^2P_{3/2}$	4 701
	$^3P_1$	4 769	$^3P_1$	4 811	$^2P_{1/2}$	4 883
$10p$	$^1P_1$	3 027	$^1P_1$	3 194	$^2P_{3/2}$	3 220
	$^3P_1$	3 265	$^3P_1$	3 288	$^2P_{1/2}$	3 325
$11p$	$^1P_1$	2 238	$^1P_1$	2 337	$^2P_{3/2}$	2 348
	$^3P_1$	2 374	$^3P_1$	2 387	$^2P_{1/2}$	2 410
$12p$	$^1P_1$	1 717	$^1P_1$	1 777	$^2P_{3/2}$	1 787
	$^3P_1$	1 802	$^3P_1$	1 811	$^2P_{1/2}$	1 822
$13p$	$^1P_1$	1 355	$^1P_1$	1 385	$^2P_{3/2}$	1 416
	$^3P_1$	1 415	$^3P_1$	1 420		
$14p$	$^1P_1$	1 097	$^1P_1$	1 127	$^2P_{3/2}$	1 135
	$^3P_1$	1 142	$^3P_1$	1 144		
$15p$	$^1P_1$	901	$^1P_1$	930	$^2P_{3/2}$	933
			$^3P_1$	940		
$16p$	$^1P_1$	761	$^1P_1$	780	$^2P_{3/2}$	805 (?)
			$^3P_1$	792		
$17p$			$^1P_1$	663		
			$^3P_1$	675		
$18p$			$^1P_1$	573		
$5f$	$^1F_3$	—	$^3P_1$	6 967	$^2F_{7/2}$	—
	$^3F_3$	6 942	$^1P_1$	6 962	$^2F_{5/2}$	6 945
$6f$	$^3F_3$	4 434	$^3P_1$	4 450	$^2F_{5/2}$	4 440
			$^1P_1$	4 451		
$7f$	$^3F_3$	3 075	$^3P_1$	3 076		
			$^1P_1$	3 088		
$8f$	$^3F_3$	2 254	$^3P_1$	2 270	$^2F_{5/2}$	2 245
			$^1P_1$	2 130 (?)		
$9f$	$^3F_3$	1 723	$^3P_1$	1 728		

Die Tabelle 2 gibt die Zahlenwerte der Terme an, jedesmal auf die zugehörige Grenze bezogen: in Hg I auf $Hg^+ (5d)^{10} 6s$, in Tl I auf $Tl^+ (5d)^{10} (6s)^2$, in Hg I^b sind die Grenzen $Hg^+ (5d)^9 (6s)^2\, {}^2D_{5/2}$ oder ${}^2D_{3/2}$ eingesetzt, je nach der Konvergenzstelle der Rydberg-Serie.

Der Überblick über die Tabelle zeigt, daß die $mp\,{}^3P_1$-Terme des Hg I^b vorzüglich durch die zugeordneten des Hg I angenähert werden, und nur etwas schlechter durch die $mp\,{}^2P_{1/2}$-Terme des Tl I. Die gleiche Übereinstimmung besteht zwischen den $mp\,{}^2P_{3/2}$-Tl-Termen und den entsprechenden $mp\,{}^1P_1$-Termen des Hg I^b, von denen die $mp\,{}^1P_1$-Hg I-Terme große Abweichungen zeigen. Bemerkenswert gut wird auch die Aufspaltung $\Delta\nu$ in Hg I^b $m({}^3P_1 - {}^1P_1)$ durch $m({}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2})$ in Tl I wiedergegeben.

Dieser Befund erfordert eine eingehende Diskussion des Aufbaues der verglichenen Terme. Die Aufspaltungsursache in Tl I ist die magnetische Wechselwirkung zwischen Spin- und Bahnimpuls des Leuchtelektrons, das so $J = {}^1/_2$ oder ${}^3/_2$ bildet. In den mp-Termen des Hg I ist dagegen dem p-Elektron kein j als „gute Quantenzahl" zugeordnet; es überwiegt (LS)-Koppelung. Will man — unter diesem Vorbehalt — doch ein j nennen, so ist für die $m{}^1P_1$-Reihe: $j_p = {}^3/_2$, für die $m{}^3P_1$-Reihe: $j_p = {}^1/_2$[1]). Wir haben also die richtigen Terme von Hg I und Tl I einander zugeordnet, indem wir einfach die niedrigeren und die höheren einander gegenüberstellten. Aber im Hg I wird die Aufspaltungsenergie nicht nur durch die magnetische (ls)-Wechselwirkung, sondern wesentlich durch die Platzwechselmöglichkeit des $6s$ mit dem mp-Elektron als Austausch-Resonanzenergie gewonnen, die einen viel größeren Betrag als die magnetische Energie ausmacht.

Wir betrachten nun die Struktur der Hg I^b-Terme. Diese haben verschiedene Grenzen: Terme ${}^1P_1 (5d)^9 (6s)^2 mp$ gehen zu ${}^2D_{5/2}$, Terme ${}^3P_1 (5d)^9 (6s)^2 mp$ zu ${}^2D_{3/2}$; der Rumpf in den $m{}^1P_1$-Termen hat also die Struktur $(5d)^9{}_{5/2}$, in $m\,{}^3P_1$ dagegen $(5d)^9{}_{3/2}$. Die Verschiedenheit der Energie in den beiden $5d^9$-Schalen fällt in unseren Termzahlen heraus, da wir immer auf die zugehörige Grenze bezogen haben. Es könnte nun ein Platzwechsel zwischen dem Leuchtelektron und einem Elektron aus $(5d)^9$ stattfinden; dieser ist aber erschwert durch die dazwischen liegende abgeschlossene $(6s)^2$-Schale. Die daraus folgende Energieveränderung ist zu vernachlässigen. Es bleibt also eine Aufspaltung lediglich in der Größe der magnetischen Energie übrig, ebenso wie beim Tl I.

---

[1]) Das kann aus der energetischen Lage im Multiplett ${}^3P_0$, ${}^3P_1$, ${}^3P_2$, ${}^1P_1$ gefolgert werden: die ersten beiden und letzten beiden Terme haben gleiches j_p. Das j_p von ${}^3P_0$ ist aber sicher gleich ${}^1/_2$, das von ${}^3P_2$ gleich ${}^3/_2$, weil nur so mit $j = {}^1/_2$ des $6s$-Elektrons das J erhältlich ist.

Wir können nun versuchen, diese magnetische Wechselwirkung zu lokalisieren, müssen uns dabei aber mit einem wahrscheinlichen Ergebnis bescheiden. Wir denken uns dazu an die tiefsten Terme $^1P_1$, $^3P_1$ und $^3D_1$ [aus $(5d)^9(6s)^2 6p$] anschließend Serien gebildet, in denen wir der $(d)^9$-Gruppe die variable Laufzahl geben, also $(md)^9(6s)^2 6p$. Ferner ersetzen wir $(md)^9{}_{3/2}$ [bzw. $(md)^9{}_{5/2}$] durch $md_{3/2}$ (bzw. $md_{5/2}$). Die so erhaltenen Serien $^1P_1$, $^3P_1$ und $^3D_1$ $md_{3/2, 5/2}(6s)^2 6p$ verfolgen wir bis zu den Grenzen $(6s)^2 6p\ ^2P_{1/2, 3/2}$ und suchen die Zuordnung der Terme zu den einzelnen Grenzniveaus auf. Dafür bestehen zwei Möglichkeiten a) oder b): Zu $^2P_{1/2}$ läuft eine Serie, a) $^3D_1$ oder b) $^1P_1$; zu $^2P_{3/2}$ laufen zwei Serien: a) $^1P_1$ und $^3P_1$ oder b) $^3P_1$ und $^3D_1$. $^3P_1$ gehört in Hg I^b also sicher zu $p_{3/2}$ — während es in Hg I zu $p_{1/2}$ zuzuordnen war. Möglicherweise ist $^1P_1$ in Hg I^b zu $p_{1/2}$ (b) zugehörig, auch umgekehrt wie in Hg I. Aber wahrscheinlich ist a): $^1P_1$ hat $j_p = {}^3/_2$ und $^3D_1 : j_p = {}^1/_2$.

Dann rührt also die Aufspaltung $m(^3P_1 — {}^1P_1)$ in Hg I^b der Tabelle 2 nicht von einer Verschiedenheit im Leuchtelektron her, wie es in Tl I der Fall war, denn beide haben mp mit $j = {}^3/_2$, sondern von der Verschiedenheit der Kopplung dieses gleichen Leuchtelektrons an den Rumpf $(5d)^9 s_{1/2}$ bzw. $(5d)^9 s_{1/2}$, der durch eine überlagerte $(6s)^2$-Schale abgeschirmt wird. Die Größe dieser Aufspaltung ist nahezu gleich jener im Tl I.

Die Aufspaltung $m(^3P_1 — {}^3D_1)$ rührt [bei dem gewählten Fall a)] von der Verschiedenheit im Leuchtelektron, $p_{3/2}$ bzw. $p_{1/2}$, *und* der verschiedenen $(l_1 l_2)$-Kopplung her, die sich vermutlich teilweise energetisch kompensieren. Nach Fall b) wäre beide Male $p_{3/2}$ vorhanden und nur die $(l_1 l_2)$-Kopplung verschieden.

An den Serien $(5d)^9(6s)^2 mf$ können wir keine derartigen Überlegungen durchführen, weil wahrscheinlich nur die ^3P- und ^1P-Serie auftritt, die wir mit den $^{3,1}F_3$-Termen des Hg I und Tl I vergleichen.

Einer entsprechenden Ähnlichkeit der Aufspaltungen der mp-Terme werden wir bei dem Vergleich Cd I^b — Ga I und Zn I^b — In I begegnen, auch in den Alkalispektren macht sich ein analoges Verhalten bei Rb I^b — Sr I und Cs I^b — Ba I bemerkbar.

Der Term $(5d)^9(6s)^2 6p\ ^1P_1$ nimmt eine Sonderstellung ein: er allein von allen dieser Serien ist unterhalb der Seriengrenze, innerhalb des diskreten Hg I-Spektrums gelegen. Über seinen Wert ist früher eine Vermutung von Kondratjew[1]) geäußert worden; später ist er durch Shenstone und Russell[2]) mit einem „überzähligen" Term der $m\,^1P_1$-Reihe identifiziert worden, der bei 5368 cm^{-1} [bezogen auf $Hg^+ (5d)^{10} 6s$)] liegt. Aus Intensitätsbeziehungen ist aber dem Term 7318^{-1} für diese Konfiguration der Vorzug zu geben[3]).

Identifizierung der Serien. Für unsere Analyse war der tiefe Term (gleichgültig, welcher der beiden letzteren es ist) sehr wichtig. Es ist aus

[1]) V. Kondratjew, Phys. ZS. **32**, 288, 1931.
[2]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. (2) **39**, 415, 1932.
[3]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **84**, 289, 1933.

dem Vergleich mit Hg I und Tl I (Tabelle 2) und auch aus jenem zwischen den beiden mp-Serien des Hg I^b (zu $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$) mit Notwendigkeit zu folgern, daß der tiefste Term $(5d)^9\,(6s)^2\,6p$ in dem genannten Gebiet liegt und der Serie zu $^2D_{5/2}$ angehört. Die beiden Hundschen Zuordnungsarten Fig. 3a und 3b lassen für diese Serie die Natur $m^1P_1^0$ oder $m^3D_1^0$ offen. Ein Term dieser Struktur ist also im diskreten Hg-Spektrum zu suchen.

Bei Shenstone und Russell[1]) ist die Lösung dieser Frage zu finden. Ein solcher Term muß danach in der normalen Hg I-Serie der gleichen Symmetrie eine Störung bewirken und dort als überzähliges Glied auftreten. In der $^1P_1^0\,(5d)^{10}\,6s\,mp$-Serie ist beides: starke Störung und ein zusätzlicher Term vorhanden[1]). Daraus ist eindeutig zu schließen, daß der Term und die zugehörige Serie (zur Grenze $^2D_{5/2}$) als m^1P_1 anzusprechen ist. In der $^3P_1\,(5d)^{10}\,6s\,mp$-Serie ist nur etwa 1% der Störung im Vergleich zu m^1P_1 wirksam; daraus folgt, daß die Singulett-Natur des tiefsten Terms stark ausgeprägt ist, daß also hier noch Russell-Saunders-Kopplung vorliegt.

Die Zuordnung: m^1P_1 läuft zur Grenze $^2D_{5/2}$, stimmt mit der älteren Methode von Hund überein („Palladiumschema") (Fig. 3a).

Besonderes Interesse verdient die *Schärfe der Terme*. Sie ist unmittelbar an den Absorptionslinien ablesbar, weil diese die Kombinationen mit dem völlig scharfen Grundterm sind. Die Breite eines Termes ist im wesentlichen durch seine Lebensdauer bedingt; nach der Bohr-Heisenbergschen Unschärferelation gilt $\Delta E \cdot \tau \sim \frac{h}{2\pi}$. Je geringer also die Lebensdauer τ eines Zustands ist, um so breiter wird der Energiebereich ΔE, den er bedeckt. Bei einer Lebensdauer von 10^{-14} sec berechnet sich daraus die Linienbreite im Gebiet von 1000 Å zu etwa 5 Å (500 cm^{-1}). Linien von dieser Breite wurden im Hg I^b-Spektrum beobachtet.

Die Ursache für die kurze Lebensdauer von Termen oberhalb der Ionisierungsspannung ist in der *Möglichkeit ihres Zerfalls in ein Ion und ein Elektron* zu sehen (vgl. Teil I), der infolge einer „Resonanz" mit dem Kontinuum erfolgt, das sich an die Grenzen der normalen Serien im Hg anschließt. Nach Shenstone[2]) besteht ferner eine Auswahlregel für diese „Autoionisation": ein Term oberhalb der Ionisierungsgrenze kann dann zerfallen, wenn unterhalb der Grenze Terme gleicher Symmetrie vorhanden sind; es kommt dabei auf L, S, J und die Spiegelungsfunktion gerade oder ungerade (^{0}) an. Das Hg I^b-Spektrum liegt oberhalb der Grenze der Hg I-Serien $^{1,3}S$, $^{1,3}P^0$, $^{1,3}D$, $^{1,3}F^0$.

[1]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. (2) **39**, 415, 1932.
[2]) A. G. Shenstone, ebenda (2) **38**, 873, 1931.

Die Beobachtungen zeigen, daß die Serie $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p\,{}^1P_1^0$, deren tiefstes Glied $6\,p$ ein scharfer Term im diskreten Spektrum ist, für $m \gtrless 7$ eine große Diffusität aufweist, die beim Term $7\,p\,{}^1P_1^0$ besonders groß ist und mit steigender Gliednummer m bis zur Grenze ${}^2D_{5/2}$ schnell abnimmt. Diese Terme „autoionisieren" also in das Kontinuum der $(5\,d)^{10}\,6\,s\,m\,p\,{}^1P_1^0$-Serie, und entsprechend dem Abfall der Intensität dieses Kontinuums oberhalb der Grenze werden die Terme mit steigender Energie wieder schärfer.

Zu der Grenze ${}^2D_{3/2}$ laufen zwei $m\,p$-Serien, von denen die eine in den niedrigsten Gliedern auffallend diffus, die andere hingegen scharf ist. Für diese beiden bleiben die Strukturen $m\,{}^3P_1^0$ und $m\,{}^3D_1^0$ offen; beide sind ungerade, da sie optisch mit dem ${}^1S_0$-Grundterm kombinieren, der „gerade" ist [sie besitzen *ein* ungerades Elektron $(m\,p)$ in nicht abgeschlossener Schale]. Nach den Auswahlregeln von Shenstone ist die Benennung für diese Serien leicht zu entscheiden, denn die $m\,p\,{}^3P_1^0$-Terme finden ein Kontinuum über $m\,{}^3P_1^0$-Termen des Hg I vor, den $m\,p\,{}^3D_1^0$-Termen steht aber nur ein solches über geraden $m\,{}^3D_1$-Termen des Hg I zur Verfügung. Letztere können infolgedessen nur um Zehnerpotenzen langsamer zerfallen als die $m\,{}^3P_1^0$-Reihe. *Wir bezeichnen deshalb die scharfe Termserie als* $m\,p\,{}^3D_1^0$, *die diffuse als* $m\,{}^3P_1^0$.

Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß die Absorptionsserie zu $m\,{}^3D_1^0$ weniger intensiv ist als die beiden zu $m\,p\,{}^3P_1$ und $m\,{}^1P_1$, was wegen der noch teilweise bestehenden Auswahlregel $\Delta L = 1$ verständlich ist. Außerdem spricht das System der Zuordnung dafür: wegen der Gültigkeit des ersten Verfahrens von Hund (Fig. 3a) sollen zu den „verkehrt" liegenden Grenzen ${}^2D_{5/2}$ und ${}^2D_{3/2}$ (größerer Wert J tiefer) auch verkehrt liegende Multiplette konvergieren, bei denen also für gleiches L die Terme mit größerem S höher liegen und für gleiches S die mit größerem L höher. Die scharfen Terme des Hg I[b] sind nun für gleiches $m\,p$ stets etwas höher als die diffusen gelegen, erhalten also größeres L, da S und J gleich sind: $m\,{}^3D_1^0$ höher als $m\,{}^3P_1^0$.

Auch beim Cd I[b] und Zn I[b] hat sich der gleiche Aufbau der Termserien ergeben.

An den beiden Serien aus $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,f$ ist keine besondere Diffusität der Terme bemerkbar, weil deren tiefste Glieder schon in erheblicher Höhe über der Ionisierungsgrenze liegen; sie sind vielleicht etwas schärfer als die benachbarten $m\,p$-Terme.

Die Serien zu ${}^2D_{3/2}$ überstreichen die niedrigere Grenze ${}^2D_{5/2}$, wodurch den höheren Termen eine neue Möglichkeit der Autoionisation gewährt

wird. Terme $^3P_1^0$ aus $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mp$ werden ja vielleicht nicht gut in solche $^1P_1^0$ der gleichen Konfiguration (Grenze $^2D_{5/2}$) zerfallen, wenn auch die Annahme einer guten Ausbildung von S bei diesen hohen Termen, deren energetische Lage $(j\,j)$-Kopplung vermuten läßt, etwas gezwungen ist. Aber aus $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mf$ sind auch $^3P_1^0$-Terme möglich, die nach jedem der beiden Hundschen Zuordnungsverfahren (Fig. 3a und 3b) zur niedrigeren Grenze $^2D_{5/2}$ laufen. Weshalb auf diesen Termen sich kein starkes Kontinuum aufbaut, in das die $^3P_1^0\,(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mp$-Terme autoionisieren, ist nicht einzusehen. Auch die $^3D_1^0\,mp$- und die mf-Terme (vermutlich $m\,^1P_1^0$) zur oberen Grenze bleiben recht scharf, trotz ihrer Lage dicht über $^2D_{5/2}$.

Die Intensität des sich an $^2D_{5/2}$ anschließenden Kontinuums bestimmt die Zerfallswahrscheinlichkeit der dort liegenden Terme. Diese Absorptionsintensität kann leider schlecht abgeschätzt werden, da gerade hier einige sehr diffuse Terme liegen, die vermutlich aus der gleichzeitigen Anregung der beiden 6 s-Elektronen entstehen.

Auch das an die normalen Hg I-Serien sich anschließende Kontinuum erscheint auf den Absorptionsaufnahmen nur schwach (Fig. 2a).

Rice[1]) hat abgeleitet, daß mit der Verbreiterung von Molekültermen infolge der Prädissoziation eine Verschiebung verknüpft ist. Das gleiche ist für autoionisierende Atomterme zu erwarten; die Verschiebung müßte von der Seriengrenze fort, also nach oben erfolgen. Beobachtet wird eine *unsymmetrische Verbreiterung mit flacherem Abfall nach kurzen Wellen zu.*

Auch die Intensität in einer Serie wird stark verändert, wenn diese eine Grenze passiert, welche Autoionisation ermöglicht. Dies zeigt sich besonders deutlich an Absorptionsspektren von Edelgasen (Ar, Kr und Xe), wo die Linien von Serien, die zur oberen Grenze $^2P_{1/2}$ konvergieren, oberhalb der unteren ($^2P_{3/2}$) eine um Zehnerpotenzen größere Intensität aufweisen als die Linien der gleichen Serie, die unterhalb $^2P_{3/2}$ liegen[2]). Auch in der Hg $1^b\,mp\,^1P_1$-Serie scheint dieses Verhalten aufzutreten: die 1301,0 Å-Linie zum tiefsten Term (6 p) im diskreten Spektrum ist viel schwächer als jene zu den oberhalb der Seriengrenze gelegenen Termen 7 p, 8 p ..., die autoionisieren können.

Die Möglichkeit der Autoionisation von Termen ergibt also eine Verbreiterung, Verschiebung und Intensitätssteigerung der Linien.

---

[1]) O. K. Rice, Journ. chem. Physics **1**, 285, 1933.

[2]) Wird in Kürze publiziert. Aus dieser Erscheinung erklärt sich der enorme f-Wert, der in der Dispersionsformel der Edelgase zur Ionisierungsgrenze gehört, im Vergleich zu dem viel kleineren f für Resonanzlinien.

Ultraionisierungspotentiale. In Elektronenstoßversuchen an Hg-Dampf wurden Energieverluste von Beträgen gefunden, welche die Ionisierungsenergie überschreiten; eine ganze Reihe solcher kritischer Potentiale wurde gemessen[1]). Shenstone hat eine Deutung dafür angegeben: Es werden primär Terme oberhalb der Ionisierungsgrenze angeregt, die durch Autoionisation zerfallen. Für solche Terme machte er in hohem Maße die Serien $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p$ verantwortlich.

Dieser letze Teil der Deutung dürfte kaum zutreffen. Denn wenn Terme der Konfiguration $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,l$ entstehen, dann wäre in erster Linie an jene zu denken, die bei unseren Versuchen in Absorption auftreten. In Tabelle 3 stellen wir die bekannten Ultraionisierungsspannungen den Energiewerten gegenüber, die durch Umrechnung der starken Absorptionslinien gefunden werden.

Tabelle 3.
Ultraionisierungspotentiale (U. P.) und Energiewerte der starken Absorptionslinien (Abs.) in Volt.

U. P.:	(10,50)	**10,63**	10,76	**10,88**	(10,94)	**11,04**	(11,13)	**11,28**	**11,41**	**11,53**	**11,71**
Abs.:					**10,95**					11,57	
U. P.:	11,78	11,92	(12,00)	**12,06**	**12,17**	12,29	**12,43**	(12,57)	**12,80**	(13,07)	
Abs.:										**13,06**	
U. P.:	(13,11)	**13,27**	13,49	13,75			18,20	19,36			
Abs.:				**13,85**	14,20	14,80					

Die von mehr als drei Autoren beobachteten Ultraionisierungsspannungen sind fett gedruckt, wahrscheinlich entspricht diesen die größte Ausbeute für Stoßanregung; die nur einmal beobachteten Werte sind in Klammern gesetzt (Werte von Loyarte und Bose). Die stark ausgeprägte Ultraionisierungsspannung bei 11,53 Volt entspricht etwa der Absorptionslinie 1066,8 Å zum Term $^3D_1$, deren Intensität aber um Zehnerpotenzen geringer ist als die der Linie 1126,6 Å zum Term $^3P_1$ (10,95 Volt); vgl. auch Fig. 2a.

Es ist deutlich, daß keine Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen besteht. Es sind also andersartige Terme, die durch Elektronenstoß erreicht werden. Vermutlich sind es solche, in denen die beiden Valenzelektronen des Hg angeregt sind. Es wäre dann die gleichzeitige Anregung der beiden 6 *s*-Elektronen durch Elektronenstoß leichter zu bewirken als die Anregung eines inneren 5 *d*-Elektrons — umgekehrt der Intensität beider Prozesse bei der Lichtabsorption. C. W. Foard[2]) hatte das Potential 11,07 Volt als Simultansprung der beiden Elektronen gedeutet. Aus den

[1]) P. T. Smith, Phys. Rev. **37**, 808, 1931; E. O. Lawrence, Phys. Rev. **28**, 947, 1926; R. G. Loyarte und M. H. de Bose, Phys. ZS. **34**, 598, 1933.
[2]) Castle W. Foard, Phys. Rev. **35**, 1187, 1930.

Arbeiten von Kallmann und Rosen[1]) geht hervor, daß die Ablösung von zwei Elektronen in einem Akt aus Atomen und Molekülen bei Elektronenstößen kein seltener Vorgang ist.

Tabelle 4. Serienverzeichnis Hg I[b].

$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p\,{}^1P_1^0$

[Grenze $\rightarrow$ $Hg^+\,(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,{}^2D_{3/2}$ = 119692 cm^{-1}].

m:	6	7	8	9	10	11	12
λ . . .	1301,00	944,45	890,69	869,30	858,38	852,12	848,07
ν . . .	76 864	105 881	112 272	115 035	116 498	117 355	117 915
mp . .	42 828	13 811	7 420	4 657	3 194	2 337	1 777
n^* . . .	1,601	2,819	3,846	4,854	5,862	6,852	7,858

m:	13	14	15	16	17	18
λ . . .	845,26[2])	843,42	842,02	840,97	840,13	839,50
ν . . .	118 307	118 565	118 762	118 912	119 029	119 119
mp . .	1 385	1 127	930	780	663	573
n^* . . .	8,901	9,860	10,86	11,86	12,86	13,84

$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,m\,p\,{}^3P_1^0$

[Grenze $\rightarrow$ $Hg^+\,(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,{}^2D_{3/2}$ = 134732 cm^{-1}].

m:	6	7	8	9	10	11
λ . . .	1126,6	833,66	787,57	769,70	760,78	755,77
ν . . .	88 760	119 953	126 973	129 921	131 444	132 345
mp . .	45 970	14 779	7 759	4 811	3 288	2 387
n^* . . .	1,545	2,725	3,765	4,776	5,777	6,780

m:	12	13	14	15	16	17
λ . . .	752,33	750,12	748,57	747,43	746,60	755,95
ν . . .	132 921	133 312	133 588	133 792	133 940	134 057
mp . .	1 811	1 420	1 144	940	792	675
n^* . . .	7,788	8,78	9,78	10,80	11,77	12,76

[1]) H. Kallmann u. B. Rosen, Phys. ZS. **32**, 521, 1931.

[2]) Überlagert durch Linie $^1S_0 \rightarrow 10\,f\,{}^3P_1$.

$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mp\,{}^3D_1^0$
[Grenze $\rightarrow$ $Hg^+\,(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,{}^2D_{3/2} = 134732\ cm^{-1}$].

m:	6	7	8	9	10
λ . . .	1066,8	828,40	785,83	768,92	760,25
ν . . .	93 737	120 715	127 254	130 053	131 535
mp . .	40 995	14 017	7 478	4 679	3 197
n^* . . .	1,636	2,798	3,831	4,843	5,859

$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mf\,({}^3P_1^0\,?)$
[Grenze $\rightarrow$ $Hg^+\,(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,{}^2D_{3/2} = 119692\ cm^{-1}$].

m:	5	6	7	8	9
λ . . .	877,11	867,74	857,52	851,63	847,72
ν . . .	112 725	115 242	116 616	117 422	117 964
mf . .	6 967	4 450	3 076	2 270	1 728
n^* . . .	3,969	4,966	5,973	6,953	7,969

$(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mf\,({}^1P_1^0\,?)$
[Grenze $\rightarrow$ $Hg^+\,(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,{}^2D_{3/2} = 134732\ cm^{-1}$].

m:	5	6	7	8
λ . . .	782,66	767,57	759,62	754,14 (?)
ν . . .	127 770	130 281	131 644	132 602
mf . .	6 962	4 451	3 088	2 130
n^* . . .	3,970	4,965	5,961	7,178

Termschema; Zusammenfassung.

In Fig. 4 ist das auf diese Art gewonnene Schema der Terme des Hg I^b-Spektrums dargestellt, die in Absorption erreicht werden. Wir fassen die Beweise für diese Identifizierung zusammen.

1. Die einzelnen Termserien folgen gut der Rydberg-Formel, die Linien zeigen für wachsende Hauptquantenzahl abnehmende Intensität (Tabelle 1).

2. Die Grenzen können daraus mit $\pm 5\ cm^{-1}$ Genauigkeit bestimmt werden; es sind die Hg^+-Terme $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,{}^2D_{3/2}$ und ${}^2D_{5/2}$.

3. Nach der Theorie können von $(5\,d)^{10}\,(6\,s)^2$ optisch nur Terme aus $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mp$ und $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mf$ erreicht werden. Ein Vergleich zwischen unseren Zahlenwerten und jenen gleicher Terme aus ähnlichen Konfigurationen (Tabelle 2) ergibt die Zuordnung: drei Serien sind aus $(5\,d)^2\,(6\,s)^2\,mp$,

zwei aus $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,mf$ gebildet; auch die Werte von m sind eindeutig bestimmt.

4. Innerhalb dieser Zuordnung können die Serien noch einzeln in Russell-Saunders-Symbolen bezeichnet werden.

a) Die drei Serien mp können nur $^1P_1^0$, $^3P_1^0$ und $^3D_1^0$ (wegen optischer Kombination mit $^1S_0$) sein.

Die $m^1P_1^0$-Serie wird daraus erkannt, daß ihr tiefster Term $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ innerhalb des diskreten Spektrums liegt und die Terme der

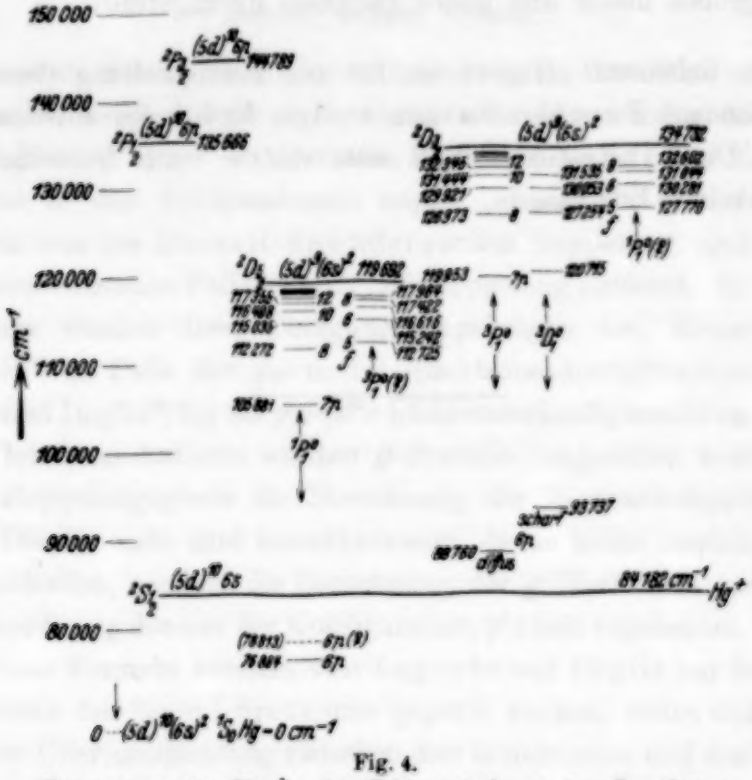

Fig. 4.

Termschema des Hg I[b]. Die Zahlen sind auf den Grundterm $(5\,d)^{10}\,6\,s)^2\,{}^1S_0$ des Hg bezogen. — Die Seriengrenze des Hg I und die Terme $(5\,d)^{10}\,6\,p\,{}^2P$ des Hg II sind eingezeichnet.

Hg I $^1P_1\,(5\,d)^{10}\,(6\,s)\,mp$-Serie „stört"; die niedrigen Terme $7p$, $8p$, dicht oberhalb der Ionisierungsspannung, sind sehr diffus, die Grenze ist $^2D_{5/2}$.

Zwei weitere Serien mp laufen zur Grenze $^2D_{3/2}$. Die eine von diesen zeigt scharfe Terme, die andere diffuse — besonders an den niedrigen Gliedern. Aus den Auswahlgesetzen für die Autoionisation ergibt sich, daß die scharfe Serie $m^3D_1^0$ ist, die diffuse $m^3P_1^0$ ($m^1P_1^0$ war auch diffus). — Die Zuordnung der Terme zu den Grenzen $^2D_{3/2}$ bzw. $^2D_{5/2}$ spricht dafür, daß das mp-Multiplett „verkehrt" liegt; die m^3D_1- sind stets oberhalb der m^3P_1-Terme gelegen.

b) Die zwei Serien mf sind wahrscheinlich $m^3P_1^0$ (zur Grenze $^2D_{3/2}$) und $m^1P_1^0$ (zu $^2D_{3/2}$). Dies ist aus den Hundschen Zuordnungsregeln plausibel. Die Terme sind relativ scharf.

5. Die Termwerte stimmen nicht mit den intensiven Ultraionisierungspotentialen überein, die für Hg in diesem Gebiet gemessen wurden.

6. Die Termschemata von Cd I^b und Zn I^b, die anschließend beschrieben werden, stimmen in den wesentlichen Zügen mit dem des Hg I^b überein. Am Ende der Arbeit über das Zn I^b-Spektrum wird ein Vergleich der Termgrößen dieser drei neuen Spektren durchgeführt.

Herrn Geheimrat Haber sei für die Ermöglichung dieser Arbeit, Herrn Präsident Paschen für sein stetiges förderndes Interesse bestens gedankt. Die Linde-Gesellschaft unterstützte mich freundlichst durch Lieferung reiner Edelgase.

Die Zeemanaufspaltungen der ultraroten Krypton I-Linien [1]).

Von **Béla Pogány** in Budapest.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Oktober 1933.)

Es wurden mit einer Lummerplatte die Zeemanaufspaltungen von ultraroten Kryptonbogenlinien gemessen, daraus die g-Werte hergeleitet und mit den g-Werten verglichen, die aus den Laporte-Inglisschen Formeln für die in den Kryptonatomen in der p^5s-Konfiguration anzutreffenden Koppelung berechnet werden können.

Vorliegende Arbeit ist eine erste Mitteilung der Resultate einer Untersuchungsreihe, deren Zweck die systematische Erforschung der Zeemanaufspaltungen der Linien der neutralen Edelgasatome ist. Die Koppelungsverhältnisse in den Edelgasatomen zeigen bekanntlich beträchtliche Abweichungen von der Russell-Saundersschen Koppelung, sind aber auch vom anderen extremen Fall, dem der $[jj]$-Koppelung entfernt. In den letzten Jahren nun wurden diese Übergangskoppelungen von Houston [2]) und Goudsmit [3]) im Falle der ps- und ds-Elektronenkonfigurationen und von Laporte und Inglis [4]) für die p^5s-, d^9s-Elektronenkonfigurationen behandelt. Von den letzteren Autoren wurden g-Formeln hergeleitet, welche bei beliebigem Koppelungsgrade die Berechnung der Zeemanaufspaltungen gestatten. Die Formeln sind bemerkenswert, da sie keine empirischen Konstanten enthalten, sondern die Berechnung der g-Werte sich ausschließlich auf die Anordnung der aus der Konfiguration p^5s sich ergebenden vier Terme stützt. Diese Formeln konnten von Laporte und Inglis nur im Falle des $2\,p^5\,3\,s$-Terms des Neon I-Spektrums geprüft werden, wobei sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den berechneten und den von Back beobachteten Werten ergab.

Durch unsere Untersuchungen soll neues Material, besonders an schwereren Edelgasatomen besorgt werden, um die Prüfung der erwähnten Formeln durchzuführen und so das Verständnis der wichtigen Übergangskoppelungen zu fördern.

Experimentelle Anordnung.

1. Lichtquelle. Als Lichtquelle wurde eine in Fig. 1 abgebildete Geisslersche Röhre benutzt. Der mittlere Teil M, der in das Feld ge-

[1]) Vorgelegt der Ung. Akad. d. Wiss. in der Sitzung vom 9. Oktober 1933.
[2]) W. V. Houston, Phys. Rev. **33**, 297, 1929.
[3]) S. Goudsmit, ebenda **35**, 1325, 1930.
[4]) O. Laporte u. D. R. Inglis, ebenda **35**, 1337, 1930.

bracht wurde, bestand aus Quarzglas, die Enden, in die die Wolframelektroden eingeschmolzen wurden, aus Glas. Die beiden Teile haben wir mit Schottschen Verbindungsstücken aneinander geschmolzen. Die unvermeidlichen CO-Banden und andere haben die Benutzung dieser ersten Röhre im Sichtbaren stark beeinträchtigt, doch das ultrarote Spektrum war von störenden Banden vollkommen frei und enthielt bei Anregung mit einem kleinen Transformator bei einigen tausend Volt Spannung und etwa 20 mA nur die Kr I-Linien. Mit der Geisslerschen Röhre in Reihe geschaltet wurden Minosflaschen von etlichen 1000 cm Kapazität.

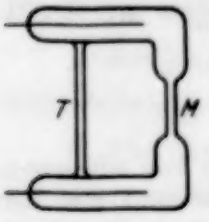

Fig. 1.

2. Magnetfeld. Die Ansprüche an die Stärke des Magnetfeldes waren wegen des ziemlich großen Auflösungsvermögens der verwendeten Lummerplatte gering. Es wurden Feldstärken von etwa 3000 bis 14000 Gauß verwendet. Die meisten Aufnahmen wurden mit einem Elektromagneten älterer Konstruktion der Soc. Genevoise gemacht, einige mit einem großen Boasschen luftgekühlten Elektromagneten. Da die Expositionszeiten mehrere Tage betrugen, mußte für die Konstanz des Feldes gesorgt werden. Den Strom des Elektromagneten entnahmen wir der großen Akkumulatorenbatterie des Instituts. Es mußten aber auch die Schwankungen unterdrückt werden, welche durch wechselnde Temperatur bzw. wechselnden Widerstand der Magnetwicklungen verursacht waren. Zu diesem Zweck wurden die Schenkel des Soc. Gen.-Magneten in doppelwandige Gefäße gesteckt, in denen Wasser zirkulierte. Die Messung der Feldstärke geschah anfangs mit Hilfe der Zn-Linie 4680 Å. Der Absolutwert der Aufspaltung der Zn-Linie wurde mit einem Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius des Instituts gemessen. Es wurden dann zuerst die magnetischen Triplette der Kryptonlinien 8059, 7854, 7685, 7587 Å und der schon von Lohmann[1]) beobachteten grünen Linie von 5570 Å genau gemessen und späterhin diese Linien zur Ermittlung der magnetischen Feldstärken benutzt. Die grüne Linie gibt die eineinhalb normale Aufspaltung eines $^3P_2 \rightarrow {}^3P_2$-Überganges. Eine wertvolle Kontrolle bezüglich der Stärke des Magnetfeldes bietet die immer in großer Intensität auftretende 8112 Å-Linie, welche einem $4\,p^5\,5s\,{}^3P_2 \rightarrow 4\,p^5\,5p\,{}^3D_3$-Übergange entsprechend auf Grund des g-Summensatzes ein von dem Koppelungsgrade unabhängiges Aufspaltungsbild zeigen muß und auch zeigt, da unter den Termen des Zustandes $4\,p^5\,5\,s$ nur ein Term mit $j = 2$, und unter denen des Zustandes

[1]) W. Lohmann, Phys. ZS. **7**, 809, 1906.

$4\,p^5\,5\,p$ nur einer mit $j = 3$ vorkommt. Dies wurde in Feldern, die mit der Zn-Linie ausgemessen wurden, bestätigt. Die magnetischen Feldstärken, die auf Grund des Aufspaltungsbildes der erwähnten Linien ermittelt wurden, zeigten vom Mittelwerte Abweichungen von etwa $\pm 2\%$. Eine Aufnahme ergab z. B.

auf Grund der Linie	H
8059 Å	4250 = 4331 — 81 Gauß
7854 Å	4325 = 4331 — 6 „
7685 Å	4400 = 4331 + 69 „
7587 Å	4350 = 4331 + 19 „

3. Spektrograph. Zur Messung der magnetischen Aufspaltungen wurde eine Zeisssche Lummerplatte aus Glas von 240 mm Durchmesser und 5,718 mm Dicke benutzt. Die Hartmannsche Formel ihres Brechungsindex ist

$$n = 1{,}4971 + \frac{91{,}285}{\lambda - 1209},$$

wobei λ in Å auszudrücken ist. Die Größe

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}k} = \frac{\lambda^2\sqrt{n^2-1}}{2d\left(n^2 - 1 - \lambda n\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}\right)}$$

ist in der Fig. 2 als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Die Vorzerlegung wurde von dem Zeissschen lichtstarken Spektrographen besorgt. Die Lummerplatte befand sich zwischen Prismen und Kamera. Der Durchmesser des Kameraobjektives ist 6 cm, die Brennweite 84 cm. Spektrograph und Lummerplatte befanden sich vom Elektromagneten, von der Stromquelle usw. getrennt in einem besonderen Raum, der nur zwischen den Aufnahmen bei der Bedienung des Spektrographen betreten wurde. Das Licht der Geisslerschen Röhre passierte zuerst eine kleine Blende, die nur Licht aus dem homogenen Teil des Feldes schließ, dann das polarisierende Nicol und wurde schließlich von einem lich. rken Tessar durch eine Öffnung in der Mauer des Spektrographenzimmers auf den Spalt des Spektrographen konzentriert. Es wurde für gute Wärmeisolation des Spektrographenzimmers gesorgt und außerdem die Temperatur automatisch bis auf 0,01° C konstant gehalten. Dies wurde durch eine Relaisanordnung besorgt, die aus einem Äther-

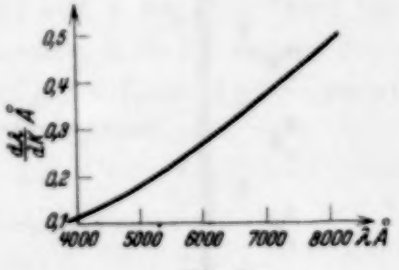

Fig. 2.

dampfthermometer, einer Dreielektrodenröhre, aus empfindlichem Relais von der Art, wie sie in automatischen Fernsprechzentralen verwendet werden, und einem Magnetschalter für 20 Amp. bestand. Das Ätherdampfthermometer schloß bei Abkühlung einen Kontakt, wodurch die Röhre Gitterspannung erhielt. Der Anodenstrom betätigte das empfindliche Relais und dessen Strom den Magnetschalter, der die elektrische Heizung des Zimmers ein- und ausschaltete. Die Relaisanordnung wurde unter Vermeidung von Akkumulatoren vom Netz gespeist. Die Lummerplatte befand sich dabei, wie üblich, im doppelwandigen Kasten, dessen Hohlwand mit Wasser gefüllt war. Die Konstanz der Temperatur der Lummerplatte war auf diese Weise selbst bei Expositionszeiten von 100 bis 120 Stunden erreicht, was aus den abgebildeten Aufnahmen (Fig. 3 und 4) ersichtlich ist.

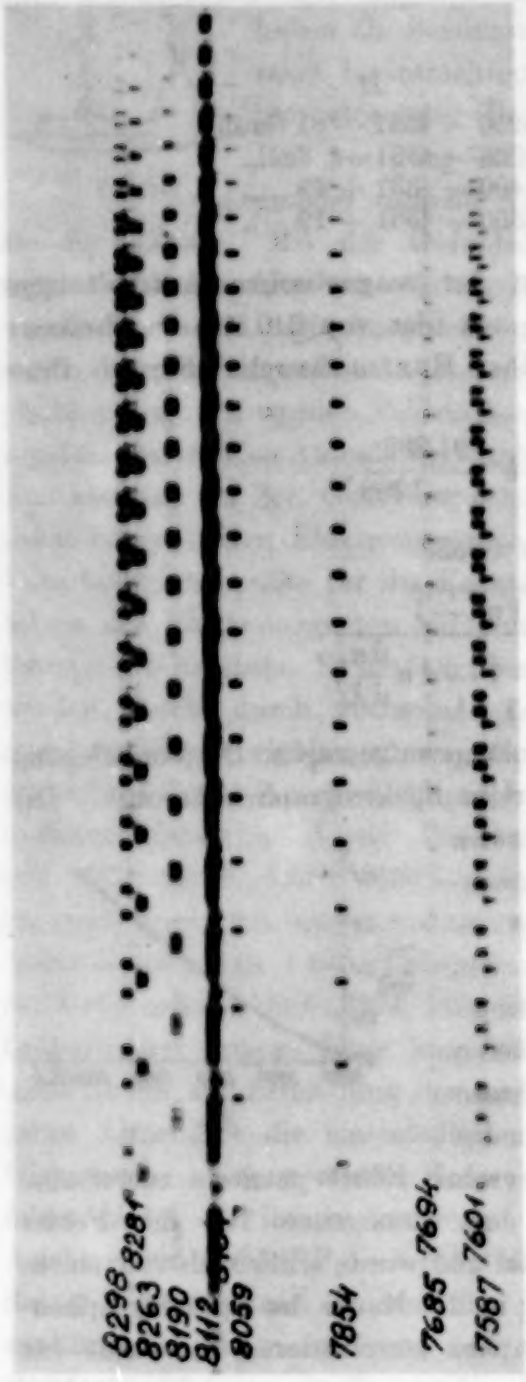

Fig. 3.

Zu den Aufnahmen wurden Ilford Infrared, Hypersensitive Panchromatic, Agfa Infrarot 810 und Perutz Persenso Platten verwendet.

Die Auswertung der Aufnahmen.

Die Auswertung der Lummerinterferenzen geschah mit linearer Interpolation, wie sie z. B. auch von Humphreys[1]) und

[1]) C. J. Humphreys, Bur. Stand. Journ. Res. **7**, 459, 1931.

Mac Nair[1]) verwendet wurde. Die Methode ist aus Fig. 4 ersichtlich. Sie stellt eine etwa neunfache Vergrößerung eines Teils einer Originalaufnahme dar, einen Ausschnitt aus dem etwa vierfach vergrößerten Bilde der Fig. 3. Die Aufnahme zeigt die π-Komponenten bei einer Feldstärke von 11 800 Gauß.

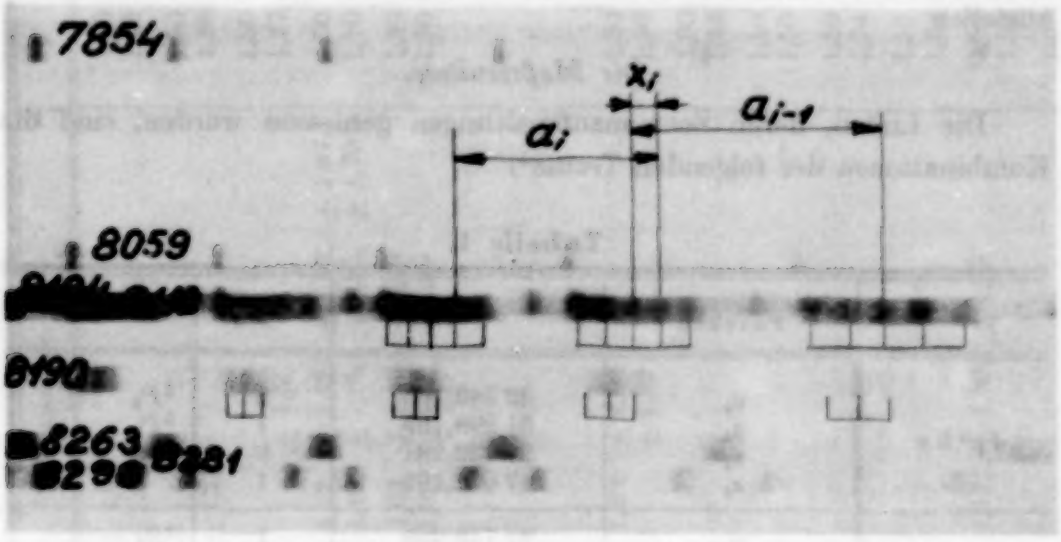

Fig. 4.

Der Wellenlängenwert $d\lambda/dk$ der Grundperiode a_i oder a_{i-1} der betreffenden Wellenlänge ist aus der Kurve der Fig. 2 zu entnehmen. Die Errechnung der Wellenlängendifferenz zweier Zeemankomponenten, die auf der Platte z. B. den Abstand x_i haben, geschieht in der Weise, daß man $d\lambda/dk$ mit $2x_i/(a_i + a_{i-1})$ multipliziert.

Die Genauigkeit der Ausmessung variiert von 2 bis 4%. Drei verschiedene Beobachter haben mit dem Komparator, z. B. für den in Fig. 4 bezeichneten Abstand x_i zweier π-Komponenten der Linie 8112 gemessen:

$\frac{2x_i}{a_i + a_{i-1}}$	$d\lambda$
0,128	0,065 Å
0,126	0,064 Å
0,132	0,067 Å

Schärfere Objekte, z. B. die Komponenten des π-Tripletts 7694 ergaben:

$\frac{2x_i}{a_i + a_{i-1}}$	$d\lambda$
0,370	0,165 Å
0,365	0,163 Å

[1]) W. A. Mac Nair, Phil. Mag. **2**, 613, 1926.

Da schon bei Feldstärken von 4000 bis 5000 Gauß besonders die σ-Komponenten eines Zeemanbildes der Ordnung k in diejenigen der benachbarten Ordnungen eingreifen, wurden mehrere Aufnahmen verschiedener Feldstärken gemacht, um die Zusammengehörigkeit der Komponenten festzustellen.

Die Meßresultate.

Die Linien, deren Zeemanaufspaltungen gemessen wurden, sind die Kombinationen der folgenden Terme[1])

Tabelle 1.

	Bezeichnung nach Paschen	ν cm^{-1}	j	
$4p^5 5s$	s_5	32 943,165	2	$^3P_2$
	s_4	31 998,139	1	$^3P_1$
	s_3	27 723,281	0	$^3P_0$
	s_2	27 068,192	1	$^1P_1$
$4p^5 5p$	p_{10}	21 746,389	1	$^3S_1$
	p_9	20 620,503	3	$^3D_3$
	p_8	20 607,524	2	$^1D_2$
	p_7	19 950,507	1	$^1P_1$
	p_6	19 791,563	2	$^3P_2$
	p_5	18 822,039	0	$^1S_0$
	p_4	15 318,979	1	$^3D_1$
	p_3	14 965,746	1	$^3P_1$
	p_2	14 969,727	2	$^3D_2$
	p_1	14 059,824	0	$^3P_0$

Die Russell-Saundersschen Termsymbole, die in der letzten Spalte stehen, sollen natürlich nichts über die Koppelung aussagen und nur als kurze, aber auch die innere Quantenzahl hervorhebende Bezeichnung der Terme benutzt werden. Die Zuordnung z. B. der Symbole $^1D_2$, $^3P_2$ und $^3D_2$ zu den drei Termen mit der inneren Quantenzahl $j = 2$ wurde so vorgenommen, daß die Abweichung der beobachteten g-Werte von den Landéschen möglichst gering wird.

Tabelle 2 enthält die Resultate.

In der vierten und fünften Spalte findet man die Komponentenabstände ausgedrückt in der normalen Aufspaltung als Einheit. Bei jeder Linie sind in der ersten Zeile nach L die im Falle einer Russell-Saunders-Koppelung zu erwartenden Aufspaltungen angegeben, in der zweiten Zeile die beobachteten Aufspaltungen. Es muß bemerkt werden: 1. zu 8190

[1]) Wm. F. Meggers, T. L. de Bruin, C. J. Humphreys, l. c.

Tabelle 2.

λ (Å)	$^rL_j - {}^{r'}L'_{j'}$		π-Komponente	σ-Komponente	g	g'
8508	$5s\,^1P_1 - 5p\,^3D_1$	L	$\pm$ 0,5	$\pm$ 0,5, $\pm$ 1,00	1,00	0,50
		b	$\pm$ 0,59	$\pm$ 0,68, $\pm$ 1,26	1,26	0,68
8298	$5s\,^3P_1 - 5p\,^1P_1$	L	$\pm$ 0,5	$\pm$ 1,00, $\pm$ 1,50	1,50	1,000
		b	$\pm$ 0,242	$\pm$ 1,008, $\pm$ 1,25	1,25	1,008
8190	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3P_2$	L	0	$\pm$ 1,50	1,50	1,50
		b	0, $\pm$ 0,147	$\pm$ 1,55	1,27	1,417
8112	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3D_3$	L	0, $\pm$ 0,17, $\pm$ 0,33	$\pm$ 1,00, $\pm$ 1,17, $\pm$ 1,33, $\pm$ 1,50, $\pm$ 1,67	1,50	1,33
		b	0, $\pm$ 0,18, $\pm$ 0,32	$\pm$ 1,01, $\pm$ 1,19, $\pm$ 1,37, $\pm$ 1,53, $\pm$ 1,70	1,50	1,33
8104	$5s\,^3P_2 - 5p\,^1D_2$	L	$\pm$ 0,50, $\pm$ 1,00	$\pm$ 0,50, $\pm$ 1,00, $\pm$ 1,50, $\pm$ 2,00	1,50	1,00
		b	$\pm$ 0,41, $\pm$ 0,81	$\pm$ 0,70, $\pm$ 1,09, $\pm$ 1,50, $\pm$ 1,89	1,50	1,09
8059	$5s\,^3P_0 - 5p\,^3D_1$	L	0	$\pm$ 0,50		0,50
		b	0	$\pm$ 0,66		0,66
7854	$5s\,^3P_0 - 5p\,^3P_1$	L	0	$\pm$ 1,5		1,5
		b	0	$\pm$ 1,5		1,5
7694	$5s\,^3P_2 - 5p\,^1P_1$	L	0, $\pm$ 0,5	$\pm$ 1,00, $\pm$ 1,50, $\pm$ 2,00	1,50	1,00
		b	0, $\pm$ 0,503	$\pm$ 1,98	1,50	1,01
7685	$5s\,^1P_1 - 5p\,^3P_0$	L	0	$\pm$ 1,00	1,00	
		b	0	$\pm$ 1,23	1,23	
7601	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3P_2$	L	0	$\pm$ 1,50	1,50	1,50
		b	$\pm$ 0,11, $\pm$ 0,20		1,50	1,39
7587	$5s\,^3P_1 - 5p\,^1S_0$	L	0	$\pm$ 1,50	1,50	
		b	0	$\pm$ 1,24	1,24	
5570	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3P_1$	L	0	$\pm$ 1,50	1,50	1,50
		b	0	$\pm$ 1,49	1,50	1,50
5562	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3D_2$	L	$\pm$ 0,33, $\pm$ 0,67	$\pm$ 0,83, $\pm$ 1,17, $\pm$ 1,50, $\pm$ 1,83	1,50	1,17
		b	$\pm$ 0,315, $\pm$ 0,62		1,50	1,185
4362	$5s\,^3P_2 - 6p\,^3S_1$	L	0, $\pm$ 0,5		1,5	2,0
		b	0, $\pm$ 0,324		1,5	1,824

und 7694 Å: nur die zwei stärksten σ-Komponenten wurden ausgemessen, 2. zu 7601, 5562 und 4362 Å: nur die π-Komponenten wurden ausgemessen. Die Komponentenabstände wurden bei den meisten Linien bei mehreren verschiedenen Feldstärken gemessen und durch die zur betreffenden Feldstärke gehörige normale Aufspaltung dividiert. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von mehreren Platten. In der sechsten und siebenten Spalte findet man die g-Werte. Die g-Werte einiger Terme kann man aus mehreren verschiedenen Linien ermitteln:

Tabelle 3.

		g	$\bar{g}$			g	$\bar{g}$
$5s\,^3P_2$	8112 Å 8104 Å 7694 Å 7601 Å 5570 Å 5562 Å 4362 Å	1,50 1,50 1,50 1,50 1,50 1,50 1,50	1,50	$5p\,^3D_1$	8508 Å 8059 Å	0,68 0,67	0,68
$5s\,^3P_1$	8298 Å 8190 Å 7587 Å	1,25 1,27 1,24	1,25	$5p\,^3P_2$	8190 Å 7601 Å	1,42 1,39	1,41
$5s\,^1P_1$	8508 Å 7685 Å	1,26 1,23	1,25	$5p\,^3P_1$	7854 Å 5570 Å	1,50 1,50	1,50
$5p\,^3D_3$	8112 Å	1,33	1,33	$6p\,^3S_1$	4362 Å	1,82	1,82
$5p\,^3D_2$	5562 Å	1,185	1,19	$5p\,^1D_2$	8104 Å	1,09	1,09
				$5p\,^1P_1$	8298 Å 7694 Å	1,00 1,01	1,01

Für die s-Terme hat man:

	Beobachtet	Landé
$5s\,^3P_1$	1,25	1,50
$5s\,^1P_1$	1,25	1,00
Summe	2,50	2,50

Für die p-Terme:

	Beobachtet	Landé
$5p\,^3P_2$	1,41	1,50
$5p\,^3D_2$	1,19	1,17
$5p\,^1D_2$	1,09	1,00
Summe	3,69	3,67

Von den 5 p-Termen mit der inneren Quantenzahl $j = 1$ fehlt $5\,p\,{}^3S_1$. Aus dem Summensatz würde folgen:

	Beobachtet
$5\,p\,{}^3D_1$	0,68
$5\,p\,{}^3P_1$	1,50
$5\,p\,{}^1P_1$	1,01
Summe	3,19

Es verbliebe also für den g-Wert von $5\,p\,{}^3S_1$: $5 - 3{,}19 = 1{,}81$. Der Term kommt in einer weiter im Ultraroten liegenden Linie 8928 Å vor, deren Beobachtung im Gange ist. Mittlerweile kann bloß der g-Wert vom $6\,p\,{}^3S_1$ herangezogen werden, der 1,82 beträgt.

Der Summensatz scheint also, soweit prüfbar, erfüllt zu sein.

Infolge des Summensatzes sind die g-Werte der $5\,s\,{}^3P_2$- und $5\,s\,{}^3P_0$-Terme von der Koppelung unabhängig. Nur die g-Werte der Terme $5\,s\,{}^3P_1$ und $5\,s\,{}^1P_1$ werden von der Koppelung beeinflußt. In der Fig. 5 sieht man die mit den Laporteschen Formeln (4)[1]:

$$g_{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2\,l\,(l+1)} \pm \frac{x' - 1}{2\,l\,(l+1)\,[(x'-1)^2 + 4\,l\,(l+1)]^{1/2}}$$

berechneten g-Werte der beiden Terme mit $j = 1$ einer Konfiguration $p^5\,s$ als Funktion des Koppelungsparameters x'. Der Wert von x' ergibt sich aus der Anordnung ohne Feld der vier Terme der Konfiguration. Für die Konfiguration $4\,p^5\,5\,s$ des Kryptonatoms ergibt sich aus den Termwerten der Tabelle 1 etwa $x' = 0{,}92$ (siehe Laporte, Tabelle 1). Die entsprechenden berechneten g-Werte sind 1,257 und 1,243 in guter Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen. Ich werde in Bälde auch an Argon und Xenon gewonnene Beobachtungen bezüglich anderer Punkte der Kurven mitteilen.

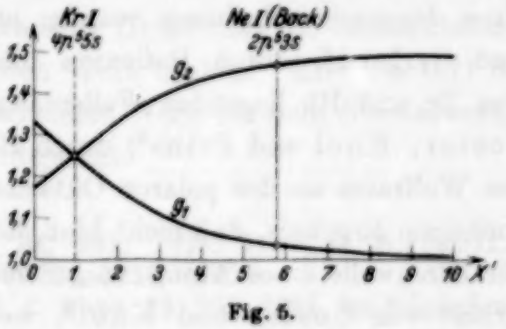

Fig. 5.

Meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. Babits und Dr. Schmid bin ich für wertvolle Hilfe dankbar.

Budapest, Phys. Institut d. Techn. Hochschule, den 12. Oktober 1933.

[1] O. Laporte, l. c. S. 1339.

Atomfaktorbestimmungen im Gebiet der anomalen Dispersion. II.

Von **Karl Schäfer** in Stuttgart.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Oktober 1933.)

Eingehende Beschreibung einer Störungsursache (Korngrößeneffekt) bei der Zumischungsmethode. Bemerkungen zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten von Pulvern. Neubestimmung der Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit des Atomfaktors von Eisen beiderseits der *K*-Absorptionskante. Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit des Atomfaktors von Chrom. Bestätigung der neuen wellenmechanischen Dispersionstheorie des Atomfaktors von Hönl.

Die Beherrschung der Intensitätsgesetze der Röntgeninterferenzen in Kristallen hat in den letzten Jahren außerordentliche Fortschritte gemacht. Ganz besonders gilt dies für die sehr wichtige Größe im Intensitätsausdruck, den Atomfaktor, der das Streuvermögen des Atoms beschreibt[1]). Theoretische und experimentelle Arbeiten[2]) haben unsere Kenntnisse vom Atomfaktor im normalen Gebiet, d. h. in hinreichender Entfernung von der *K*-Absorptionskante, sichergestellt. Nicht so günstig ist das Bild in dem anomalen Gebiet, in den Spektralbereichen beiderseits einer Absorptionskante. Hier widersprechen sich zum Teil die Ergebnisse der verschiedenen Beobachter; was im wesentlichen als gesicherter Befund angesehen werden darf, sei kurz zusammengefaßt:

Untersuchungen mit dem Ergebnis einer mehr qualitativen Bestätigung eines Dispersionseinflusses wurden an Einkristallen gemacht von Mark und Szilard[3]) durch Reflexion einer zwischen den Absorptionskanten von Br und Rb liegenden Wellenlänge an einem RbBr-Kristall, und von Coster, Knol und Prins[4]) durch Reflexion verschiedener Spektrallinien des Wolframs an der polaren Oktaederfläche eines ZnS-Kristalls mit dem wichtigen Ergebnis, daß nicht bloß die Amplitude, sondern auch die Phase der Streuwelle eines Atoms vom Streuwinkel abhängt. In einer späteren Arbeit von Coster und Knol[5]) werden an einem Zn-Kristall relative

---

[1]) Der Atomfaktor ist definiert als das Verhältnis der Amplitude der kohärenten Streuung eines Atoms zu der eines klassisch streuenden, freien Elektrons. Eine eingehende Besprechung des Atomfaktors findet sich bei P. P. Ewald, Geiger-Scheels Handbuch, 2. Aufl., Bd. XXIII [2]. Berlin, Springer, 1933.

[2]) Literaturangaben in dem zusammenfassenden Bericht über Atomfaktoren von W. Ehrenberg u. K. Schäfer, Phys. ZS. **33**, 97, 575, 1932.

[3]) H. Mark u. L. Szilard, ZS. f. Phys. **33**, 688, 1925.

[4]) D. Coster, K. S. Knol u. I. A. Prins, ZS. f. Phys. **63**, 345, 1930.

[5]) D. Coster u. K. S. Knol, ZS. f. Phys. **75**, 340, 1932.

F-Werte bestimmt und dieselben theoretisch diskutiert; die prozentuale Unterschreitung des Normalwertes des Atomfaktors in der Nähe der K-Absorptionskante ist bei gegebener Wellenlänge um so größer, je größer der Streuwinkel ist.

Quantitative Angaben über den Verlauf des Atomfaktors im Gebiet der anomalen Dispersion liefern die im folgenden aufgeführten Messungen an Kristallpulvern, die bei genügender Feinheit den Vorzug der Extinktionsfreiheit dem Einkristall gegenüber besitzen: Von Armstrong und Wyckoff[1]) wurden für einige Wellenlängen zwischen 0,71 und 1,94 Å Reflexionsintensitäten von Pulverplatten aus Eisen, Nickel und Kupfer mit dem Ionisationsspektrometer gemessen. Vergleichsmessungen an einer Steinsalzpulverplatte führten zu Absolutwerten der Atomfaktoren. Der Atomfaktor einer Interferenz zeigt ein Minimum an der Stelle der K-Absorptionskante und steigt dann nach beiden Seiten hin wieder an. Von Glocker und Schäfer[2]) wurde der Verlauf des Atomfaktors von Eisen zwischen 0,71 und 2,29 Å absolut bestimmt mittels Debye-Aufnahmen durch Zurückführung auf die bekannten Werte eines dem Eisen zugemischten[3]) Aluminiumpulvers. Die auf den Streuwinkel 0 extrapolierten Werte F_0 des Atomfaktors wurden auf Grund der Dispersionstheorie von Kallmann und Mark[4]), Prins[5]), de Kronig[6]) und Waller[7]) diskutiert; in großen Zügen folgen die Meßpunkte dem Verlauf der theoretischen Kurve der Wellenlängenabhängigkeit von F_0. Auf der langwelligen Seite ist die Übereinstimmung gut, während auf der kurzwelligen Seite der K-Kante bis auf einen Bereich von etwa einer Oktave hin die beobachteten Werte merklich unter dem theoretischen Wert bleiben. Erst bei 0,71 Å wird die theoretische Kurve erreicht mit einem Wert, der dem Normalwert, berechnet nach Thomas-Fermi[8]), entspricht.

---

[1]) A. H. Armstrong, Phys. Rev. **34**, 931, 1929; R. W. G. Wyckoff, Phys. Rev. **35**, 215, 583, 1930; Phys. Rev. **36**, 1116, 1930.

[2]) R. Glocker u. K. Schäfer, ZS. f. Phys. **73**, 289, 1931, im folgenden mit (I) bezeichnet.

[3]) Betreffs der Zumischungsmethode siehe J. Brentano, Phil. Mag. **6**, 178, 1928.

[4]) H. Kallmann u. H. Mark, Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927.

[5]) I. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928.

[6]) R. de L. Kronig, Journ. Opt. Soc. Amer. **22**, 547, 1928.

[7]) I. Waller, Phil. Mag. **4**, 1228, 1927; ZS. f. Phys. **51**, 223, 1928.

[8]) Die Thomas-Fermi-Formel (s. z. B. W. L. Bragg u. J. West, ZS. f. Krist. **69**, 118, 1929) liefert $F = f(\sin\vartheta/\lambda)$, wobei ϑ der Reflexionswinkel ist. Voraussetzung für ihre Gültigkeit ist eine hinreichend große Entfernung von der K-Absorptionskante.

Diese Abweichungen auf der kurzwelligen Seite finden sich nicht in einer Untersuchung von Bradley und Hope[1]), die ebenfalls an Eisen unter Vergleich mit Aluminium ausgeführt wurde. Das Aluminium wurde aber nicht elementar als Pulver zugemischt, sondern der Vergleich geschah an einem Pulverpräparat eines Mischkristalls der Legierung Fe Al. Hier dagegen liegen auf der langwelligen Seite die Meßpunkte höher als die theoretische Kurve. Der Umfang der Übereinstimmung bzw. Abweichung der verschiedenen Beobachtungen ist an dem Beispiel der Tabelle 1 zu erkennen.

Tabelle 1.
Atomfaktor von Eisen (011), reduziert auf Ruhezustand der Atome, Absorptionskante $\lambda = 1{,}74$ Å.

λ in Å	Armstrong und Wyckoff	Glocker und Schäfer[2])	Bradley und Hope	Thomas-Fermi (theoretisch)
0,71	16,3	16,8	17,2	17,2
1,54	11,8	11,2	16,8	—
1,94	13,8	13,6	17,4	—

Bei der kurzwelligen Strahlung stimmen die drei Beobachtungen ziemlich gut überein; im übrigen Gebiet stehen die Werte von Bradley und Hope einerseits denen von Armstrong und Wyckoff bzw. Glocker und Schäfer andererseits gegenüber. Bei den übrigen Interferenzen liegen die Verhältnisse ähnlich.

Der naheliegende Gedanke ist nun der, die Ursache der Abweichungen in der Verschiedenheit des Ausgangsmateriales zu suchen, im einen Fall elementares Eisen, im anderen Fall die Verbindung Fe Al. Durch die Freundlichkeit des Herrn Dr. Bradley wurde es uns ermöglicht, die von ihm benutzten Fe Al-Proben nach unserem Verfahren, d. h. durch Zumischen elementaren Aluminiumpulvers, zu untersuchen. Es ergaben sich praktisch die gleichen Werte wie früher am elementaren Eisen. Eine zweite Möglichkeit der Erklärung der Unterschiede konnte in der Verschiedenheit der Methode liegen. Bei unseren Bestimmungen wurde die Absorptionskorrektion ohne Rechnung empirisch aus der Aufnahme selbst ermittelt durch Vergleich der beobachteten und der theoretischen Aluminium-

[1]) A. I. Bradley u. R. A. H. Hope, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 272, 1932.

[2]) Die Abweichungen unserer Werte gegenüber der früheren Mitteilung (ZS. f. Phys. **73**, 289, 1931) beruhen auf Neubestimmungen sowie auf der Aufdeckung eines Druckfehlers in der Tabelle der Atomfaktorwerte von Aluminium bei R. W. James, G. W. Brindley u. R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 401, 1929 (statt $\sin\vartheta/\lambda = 0{,}118$ muß es richtig heißen 0,188).

intensitäten. Die Schwächung der dazwischenliegenden Eisenlinien wurde durch Intrapolation erhalten[1]), dies unter der Annahme, daß die Winkelabhängigkeit der Schwächung der Al- und der Fe-Interferenzen durch eine beiden gemeinsame Korrektionskurve dargestellt wird. Bei Bradley und Hope wurde die Absorptionskorrektion rechnerisch nach Claassen[2]) ermittelt und dann aus den beiden Interferenzarten F_{Fe+Al} und F_{Fe-Al} die Werte F_{Fe} und F_{Al} durch Addition der absoluten Beträge der Strukturamplituden als Funktion von $\sin\vartheta/\lambda$ in relativen Einheiten gefunden. Die Ordinaten werden nun mit einem solchen Faktor multipliziert, daß die experimentelle F_{Al}-Kurve mit der bekannten Kurve von Bearden[3]) bzw. James, Brindley und Wood[4]) zur Deckung kommt. Die Multiplikation der Eisenwerte mit dem gleichen Faktor liefert die gesuchten Absolutwerte des Eisen-Atomfaktors. Da zwischen den Streuwellen des Aluminium- und des Eisenatoms auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante Phasenunterschiede bestehen, ist diese Auswertung nicht ganz korrekt; man hat in diesem Falle die F-Werte nicht mehr als reelle, sondern als komplexe Größen aufzufassen. Eine überschlägige Rechnung zeigte aber, daß die Korrektion nur einige Prozent beträgt und nicht ausreicht, um die großen oben erwähnten Unterschiede der Beobachtungen zu erklären. Eine ausführliche Diskussion des Einflusses dieser Phasenunterschiede wurde inzwischen von Coster und Knol[5]) veröffentlicht; die F-Werte auf der kurzwelligen Seite sind etwas zu verkleinern[6]) (z. B. 10% für 1,54 Å).

Wir gingen nun dazu über, Aufnahmen der Verbindung FeAl mit Cu- und Fe-Strahlung nach dem Verfahren von Bradley und Hope auszuwerten; um eine gut photometrierbare Schwärzung der Interferenzen F_{Fe-Al} zu erzielen, waren auf der kurzwelligen Seite der Kante außerordentlich große Expositionszeiten und weiterhin Maßnahmen zur Unterdrückung eines hier infolge der Eigenstrahlung stark auftretenden Schleiers erforderlich. Im allgemeinen ergaben sich F-Werte, die mit denen von Bradley und Hope gut übereinstimmten. Damit war sicher erwiesen, daß die Ursache der Diskrepanzen in methodischer Hinsicht zu suchen ist. Die Übereinstimmung der Beob-

---

[1]) Näheres siehe R. Glocker u. K. Schäfer, l. c. (I).

[2]) A. Claassen, Phil. Mag. **9**, 57, 1930.

[3]) J. Bearden, Phys. Rev. **29**, 20, 1927.

[4]) R. W. James, G. W. Brindley u. R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 401, 1929.

[5]) D. Coster u. K. S. Knol, ebenda **139**, 459, 1933.

[6]) Nach H. Hönl, Ann. d. Phys. (im Druck) ist die Korrektion nach Coster u. Knol etwas zu groß.

achtungen bei der kurzwelligsten der angewandten Wellenlängen, bei der der Einfluß der Absorption im Stäbchen gering war, ließ vermuten, daß die Art der Absorptionskorrektion von Einfluß ist. Es wurde daher der Halbmesser R des Stäbchens und das Mischungsverhältnis Fe : Al variiert, ohne daß allerdings systematische Veränderungen der erhaltenen F-Werte von Eisen auftraten.

Überlegungen über die Absorptionsverhältnisse in Pulvergemischen zweier verschieden stark absorbierender Substanzen veranlaßten mich, die Feinheit des Eisenpulvers systematisch zu ändern, teils durch Verwendung verschiedenen Ausgangsmaterials[1]), teils durch Ausschlämmen von Körnern bestimmter Größe aus ein und demselben Präparat. Einige typische Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt; jeder Wert ist das Mittel aus mehreren Bestimmungen.

Tabelle 2.

Atomfaktor von Eisen (011) für $\lambda = 1{,}54$ Å.

Pulver	A	A'	B
F-Werte	11,2	12,0	15,1

Das Pulver A enthält Teilchen, die nach dem mikroskopischen Bild einen Durchmesser zwischen 10^{-3} und 10^{-4} cm aufweisen; die kohärenten Gitterbereiche, aus denen ein solches Teilchen aufgebaut ist, sind viel kleiner. Nach einer von Dr. Brill[2]) vorgenommenen röntgenographischen Bestimmung ist ihre Größe etwa $1 \cdot 10^{-6}$ cm. Daß dieselben kleiner als 10^{-4} cm sind, kann auch daraus geschlossen werden, daß keine primäre Extinktion auftritt, was aus der Übereinstimmung des Atomfaktors für $\lambda = 0{,}71$ Å mit dem theoretischen Wert hervorgeht. Das Pulver A' wurde aus dem Pulver A durch Ausschlämmen hergestellt; es enthält die feinsten Teilchen von Pulver A. Aus dem Stokesschen Fallgesetz ergibt sich als größter Durchmesser etwa $1 \cdot 10^{-4}$ cm. Das Pulver B hatte Teilchengrößen zwischen 10^{-4} und 10^{-5} cm. Die Verbreiterung der Debye-Linien war etwas geringer als beim Pulver A; die kohärenten Gitterbereiche sind also eher größer.

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß die experimentell festgestellten Atomfaktorwerte von Eisen für Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1{,}54$ Å) eine scheinbare

[1]) Diese sehr reinen, feinkörnigen Eisenpulver waren aus Eisencarbonyl hergestellt und sind uns von Herrn Dr. Eisenhut (I. G. Farben Oppau) freundlicherweise überlassen worden.

[2]) Betreffs des Verfahrens siehe R. Brill, ZS. f. Krist. **68**, 397, 1928; R. Brill u. H. Pelzer, ebenda **72**, 387, 1929; **74**, 147, 1930.

Abhängigkeit von der Korngröße zeigen. Die Werte nehmen, wie vermutet, zu mit abnehmender Korngröße. Diese Störungsursache, die wir als „Korngrößeneffekt" bezeichnen wollen, soll an einem Beispiel erläutert werden. Es wird sich zeigen, wie vorweggenommen sein soll, daß die auf S. 741 erwähnte Annahme, gemäß der der Absorptionsfaktor der Al- und der Fe-Interferenzen eine beiden gemeinsame Funktion ist, nur unter gewissen Bedingungen richtig ist[1]). Um zu einfachen, rechnerisch erfaßbaren Verhältnissen zu kommen, die aber doch das Wesentliche zeigen, wollen wir uns den Korngrößeneffekt an einer ebenen Platte (nicht an einem runden Stäbchen) eines Pulvergemisches von Aluminium und Eisen klarmachen. Die Platte werde senkrecht in den Strahlengang der Intensität I_0 gestellt, wobei wir uns zunächst auf die Berechnung der Schwächung der unter dem Abbeugungswinkel $2\vartheta = 0$ auftretenden Interferenzstrahlung beschränken. Wir nehmen also an, daß unter diesem Winkel sowohl eine Al- wie eine Fe-Interferenz auftritt, und daß weiterhin der durchgehende Primärstrahl nicht stört. Die Pulverkörner denken wir uns als Würfel durchweg gleicher Größe von der Kantenlänge D mit den linearen Absorptionskoeffizienten μ_{Al} und μ_{Fe}. Die durch das Gewichtsverhältnis Fe : Al des Gemisches und die Annahme, daß die Pulverkörner durchweg gleich groß sein sollen, bedingte relative Häufigkeit der Fe- und Al-Körner sei p bzw. q, wobei $p + q = 1$ ist. Die Körner seien ziegelsteinartig angeordnet und völlig durchmischt (statistisch regellose Verteilung). Die Fig. 1 stellt einen Schnitt durch die Platte dar; die letztere läßt sich auffassen als zusammengesetzt aus Säulen von je N Körnern. Für die Dicke H der Platte gelte die Beziehung $H = N \cdot D$. In den einzelnen Säulen werden sich nun die Anzahlen der Fe- und Al-Körner nicht durchweg wie $p : q$ verhalten, sondern dieses Verhältnis wird statistisch um diesen Mittelwert schwanken. Die Wahrscheinlichkeit $W(n)$ für das Auftreten einer Säule mit n Fe-Körnern oder $(N - n)$ Al-Körnern wird gegeben durch die Beantwortung der bekannten Frage der Kombinatorik: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $W(n)$ dafür, beim Ziehen aus N Urnen mit den gleichen Grundwahrscheinlichkeiten p, q

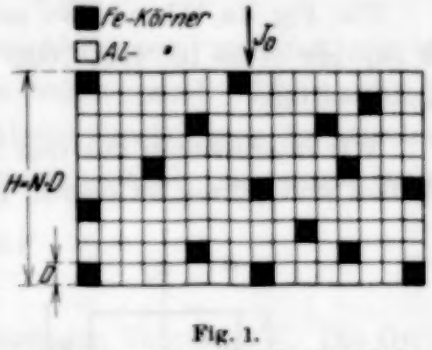

Fig. 1.
Schnitt durch das Modell einer Pulverplatte.

[1]) Hierauf hat zuerst A. Rusterholz, Helv. Phys. Acta **4**, 68, 1931 hingewiesen. Vgl. auch S. 752ff.

genau n weiße und $(N-n)$ schwarze Kugeln zu erhalten? Die Frage wird beantwortet durch die Newtonsche Formel:

$$W(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}. \tag{1}$$

Für den Grenzfall sehr großer N geht diese Formel über in:

$$W(n) = \frac{e^{-z^2}}{\sqrt{2\pi N p q}}; \quad \text{worin } z = \frac{n - Np}{\sqrt{2Npq}} \quad \text{(Laplace)}.$$

Die Fig. 3a, 3b und 3c zeigen den Verlauf der Wahrscheinlichkeiten $W(n)$ für $N = 10, 100, 1000$ mit den relativen Häufigkeiten $p = 0{,}1$ und $q = 0{,}9$.

Wir interessieren uns nun für die Streuintensitäten der verschiedenen Säulen und führen zu diesem Zwecke geeignete Größen ein. Nennen wir

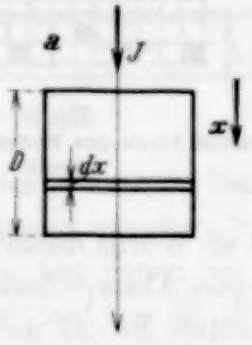

Fig. 2a.
Streuung unter dem Abbeugungswinkel $2\vartheta = 0^0$, 180^0.

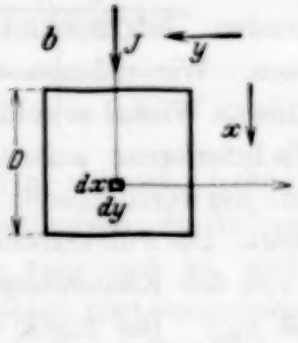

Fig. 2b.
Streuung unter dem Abbeugungswinkel $2\vartheta = 90^0$.

$A \cdot D^3$ die Streuintensität eines Eisenkornes vom Volumen D^3 bei auffallender Intensität 1 ohne Berücksichtigung der Absorption der Primär- wie der Interferenzstrahlung, so ist

$$I_{2\vartheta = 0^0} = 1A \cdot D^3 \cdot e^{-\mu_{Fe} D} \tag{2}$$

die Streuintensität eines Eisenkornes für den Streuwinkel $2\vartheta = 0^0$ mit Berücksichtigung der Absorption. Man erhält dies durch einfache Integration; wir zerlegen uns zu diesem Zweck den Würfel in Scheiben von der Dicke dx (Fig. 2a). Vorausgesetzt ist dabei, daß das Material extinktionsfrei ist, daß also die Streuung proportional dem streuenden Volumen angesetzt werden darf. Da wir im folgenden unsere Überlegungen auf andere Streurichtungen ausdehnen wollen, seien hier die Fälle für die Streuung in Richtung $2\vartheta = 90^0$ (Fig. 2b) und $2\vartheta = 180^0$ (Fig. 2a) noch angeschrieben.

Bei der Streuung unter $2\vartheta = 90^0$ zerlegen wir den Würfel in Prismen vom Volumen $\mathrm{d}x \cdot \mathrm{d}y \cdot D$. Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}I_{2\vartheta=90^0} &= I e^{-\mu_{Fe} x} \cdot e^{-\mu_{Fe} y} \cdot A \cdot \mathrm{d}x \cdot \mathrm{d}y D \\ I_{2\vartheta=90^0} &= I A D \left(\int_0^D e^{-\mu_{Fe} x} \mathrm{d}x \right)^2 = I A D^3 \left(\frac{1 - e^{-\mu_{Fe} D}}{\mu_{Fe} D} \right)^2 . \end{aligned}\right\} \quad (2')$$

Ferner ist:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}I_{2\vartheta=180^0} &= I e^{-2\mu_{Fe} x} A \, \mathrm{d}x D^2 \\ I_{2\vartheta=180^0} &= I A D^3 \cdot \frac{1 - e^{-2\mu_{Fe} D}}{2\mu_{Fe} D} . \end{aligned}\right\} \quad (2'')$$

Entsprechendes gilt für die Streuung der Al-Körner, nur daß hier die Größen A durch B und μ_{Fe} durch μ_{Al} zu ersetzen sind. Die Ausdrücke neben $I A D^3$ in (2), (2′) und (2″) sind die Absorptionsfaktoren des einzelnen Würfelkornes für die verschiedenen Abbeugungswinkel. Allgemein lauten die Absorptionsfaktoren:

$$\frac{\int e^{-\mu l(x,y,z)} \mathrm{d}V}{V} . \quad (2''')$$

Dabei ist $\mathrm{d}V$ ein Volumenelement des streuenden Volumens V. Die Größe $l(x, y, z)$ ist der zu dem Streuwinkel 2ϑ gehörige Absorptionsweg des Strahles durch das Volumenelement $\mathrm{d}V$ mit den Koordinaten (x, y, z).

Mit (2) erhalten wir für den Eisenstreubeitrag einer Säule mit n Fe-Körnern und folglich $(N - n)$ Al-Körnern bei dem Streuwinkel $2\vartheta = 0$ und einer auf die Platte fallenden Intensität I_0:

$$I_0 A D^3 \cdot n \cdot e^{-\{n \mu_{Fe} D + (N-n) \mu_{Al} D\}} .$$

Unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit $W(n)$ des Auftretens einer Säule mit n Fe-Körnern, erhält man als mittleren Beitrag einer Säule von insgesamt N Körnern zur Gesamteisenstreuintensität:

$$I_0 A D^3 \sum_0^N n W(n) e^{-\{n \mu_{Fe} D + (N-n) \mu_{Al} D\}} . \quad (3)$$

Entsprechend erhält man für den mittleren Beitrag einer Säule mit $(N - n)$ Al-Körnern von insgesamt N Körnern zur Gesamtaluminiumstreuintensität:

$$I_0 B D^3 \sum_0^N (N - n) W(n) e^{-\{n \mu_{Fe} D + (N-n) \mu_{Al} D\}} . \quad (3')$$

Die Fig. 3 zeigt den Verlauf der zugehörigen Verteilungskurven $W(n)$ und den Verlauf der wahrscheinlichen Beiträge

$$n W(n) e^{-\{n \mu_{Fe} D + (N-n) \mu_{Al} D\}} ,$$

bzw.

$$(N - n) W(n) e^{-\{n \mu_{Fe} D + (N-n) \mu_{Al} D\}}$$

der verschiedenen Säulen mit 10 bzw. 100 bzw. 1000 Körnern zur Fe- bzw. Al-Gesamtstreuintensität. Der Flächeninhalt dieser letzteren Kurven gibt den mittleren Streubeitrag einer Säule.

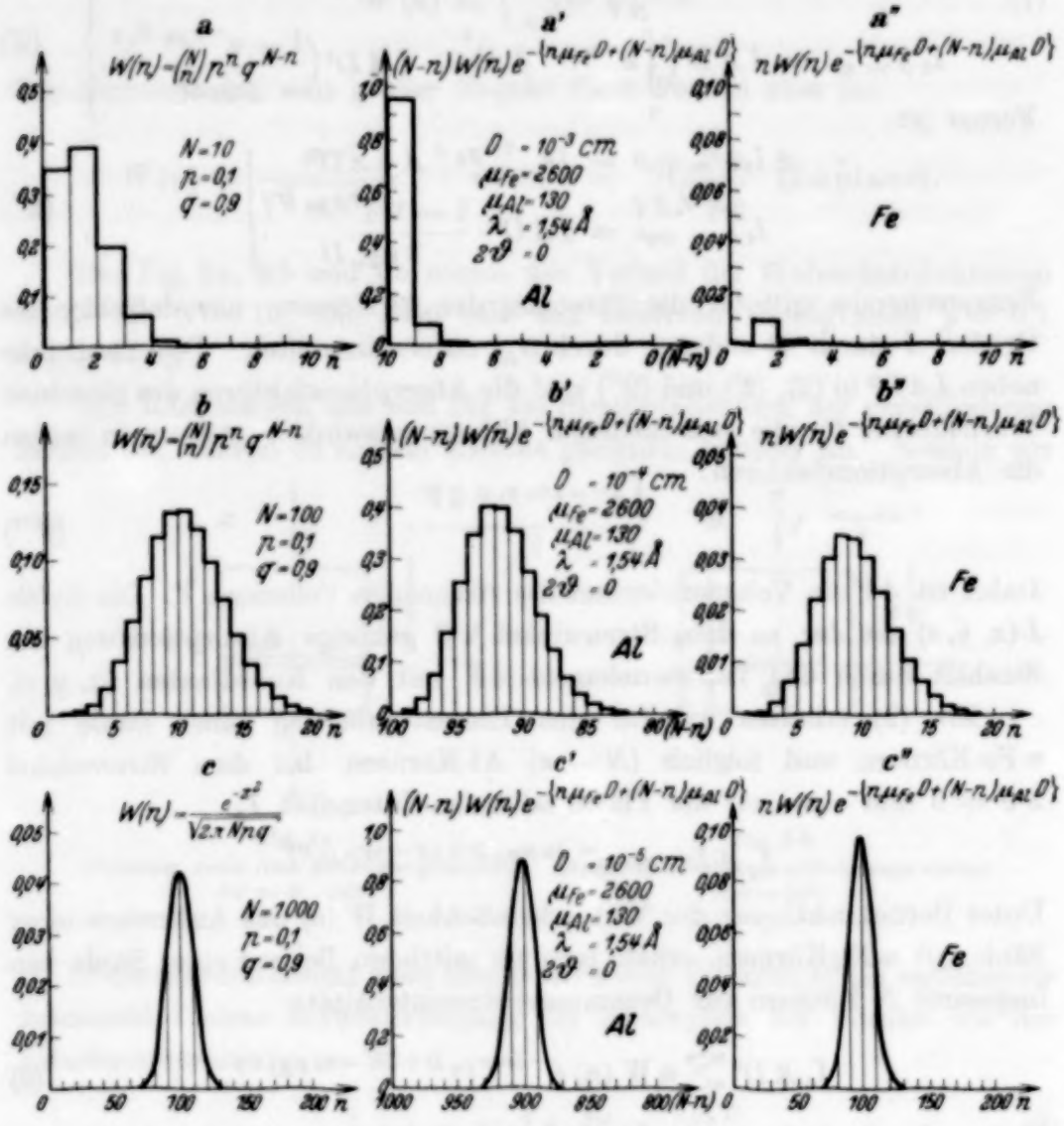

Fig. 3.
Verlauf der Verteilungskurven $W(n)$ und der wahrscheinlichen Beiträge der verschiedenen Säulen.

Nehmen wir an, das primäre Strahlenbündel erfasse m Säulen — daß m eine große Zahl ist, bildet die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Statistik—, dann ist die Gesamtstreuintensität S_{Fe} der Fe-Körner:

$$S_{Fe} = m\, I_0\, A\, D^3 \sum_0^N n\, W(n)\, e^{-\{n\,\mu_{Fe}\,D + (N-n)\,\mu_{Al}\,D\}}. \qquad (4)$$

Entsprechend:

$$S_{\mathrm{Al}} = m\, I_0\, B\, D^3 \sum_0^N (N-n)\, W(n)\, e^{-\{n\,\mu_{\mathrm{Fe}} D + (N-n)\,\mu_{\mathrm{Al}} D\}}. \quad (4')$$

Unter Einführung des Absorptionsfaktors $K_{\mathrm{Fe}}(2\,\vartheta)$ der Fe-Interferenzen läßt sich die Gesamtstreuintensität auch darstellen durch folgenden Ausdruck:

$$S_{\mathrm{Fe}} = m N p \cdot A D^3 I_0 \cdot K_{\mathrm{Fe}}(2\,\vartheta) \quad (5)$$

und entsprechend:

$$S_{\mathrm{Al}} = m N q \cdot B D^3 I_0 \cdot K_{\mathrm{Al}}(2\,\vartheta). \quad (5')$$

Hieraus erhalten wir mit (4) und (4'), da sich die Summationen ausführen lassen, die uns interessierenden Absorptionsfaktoren $K_{\mathrm{Fe}}(2\,\vartheta = 0)$ und $K_{\mathrm{Al}}(2\,\vartheta = 0)$:

$$K_{\mathrm{Fe}}(2\,\vartheta = 0) = \frac{\sum_0^N n\, W(n)\, e^{-\{n\,\mu_{\mathrm{Fe}} D + (N-n)\,\mu_{\mathrm{Al}} D\}}}{N p}, \quad (6)$$

$$K_{\mathrm{Al}}(2\,\vartheta = 0) = \frac{\sum_0^N (N-n)\, W(n)\, e^{-\{n\,\mu_{\mathrm{Fe}} D + (N-n)\,\mu_{\mathrm{Al}} D\}}}{N q}. \quad (6')$$

Um einen Anschluß an die Versuchsverhältnisse und um die Größenordnung des Effektes zu gewinnen, haben wir die Größe $K_{\mathrm{Fe}}(2\,\vartheta = 0)$ und $K_{\mathrm{Al}}(2\,\vartheta = 0)$ für drei verschiedene Fälle nach (6) und (6') ausgerechnet. Die Tabelle 3 zeigt diese Größen für drei verschiedene Korngrößen D, wobei N jedesmal so gewählt wurde, daß die Gesamtdicke H der Platte konstant blieb. Bei dem meist angewandten Mischungsverhältnis von drei Gewichtsteilen Aluminium auf ein Gewichtsteil Eisen kommt ein Fe-Korn auf rund neun Al-Körner, die relativen Häufigkeiten sind deshalb $p = 0{,}1$ und $q = 0{,}9$.

Tabelle 3.

$2\,\vartheta = 0$, $\mu_{\mathrm{Fe}} = 2600$, $\mu_{\mathrm{Al}} = 130$, $\lambda = 1{,}54$ Å.

N / D cm	10 / 10^{-3}	100 / 10^{-4}	1000 / 10^{-5}
K_{Fe}	0,009 72	0,023 83	0,023 05
K_{Al}	0,114 8	0,030 50	0,023 70
K_m	0,023 05	0,023 05	0,023 05

Wir ersehen aus der Tabelle 3, daß die Absorptionsfaktoren K_{Fe} und K_{Al} tatsächlich verschieden sind, und weiter, wie dieselben sich ändern, wenn die Platte in immer kleiner werdende Teilchen unterteilt wird. Man sieht dies auch anschaulich in Fig. 3 a′ und a″ usw. beim Vergleich der

Flächeninhalte von Fe und Al. Bei $D = 10^{-5}$ cm nähern sich die Werte gegenseitig und dem Absorptionsfaktor $K_m(2\vartheta = 0)$, den man bei vollkommen homogener Verteilung erhalten würde, wenn also in jeder Säule das Kornzahlenverhältnis $p : q$ herrschen würde.

Als „Korngrößeneffekt k" wollen wir nun das Verhältnis der Absorptionsfaktoren $K_{Al}(2\vartheta)$ und $K_{Fe}(2\vartheta)$ definieren, also die Zahl, die angibt, wieviel mal mehr die Fe-Interferenzen den Al-Interferenzen gegenüber geschwächt werden. Für den Winkel $2\vartheta = 0$ erhalten wir:

$$k_{2\vartheta=0} = \frac{K_{Al}(2\vartheta = 0)}{K_{Fe}(2\vartheta = 0)} = \frac{p\sum_0^N (N-n)\,W(n)\,e^{-\{n\mu_{Fe}D+(N-n)\mu_{Al}D\}}}{q\sum_0^N n\,W(n)\,e^{-\{n\mu_{Fe}D+(N-n)\mu_{Al}D\}}}. \quad (7)$$

Durch geeignete Umformung[1]) läßt sich leicht zeigen, daß sich der Quotient mit den Summenausdrücken in (7) auf $\frac{e^{-\mu_{Al}D}}{e^{-\mu_{Fe}D}}$ vereinfacht. Der Korngrößeneffekt ist also gleich dem Verhältnis der Absorptionsfaktoren der einzelnen Pulverkörner (2)[2]); er ist unabhängig von den relativen Häufigkeiten p und q oder dem eingewogenen Mischungsverhältnis Fe : Al. Dies letztere wurde auch experimentell S. 742 festgestellt.

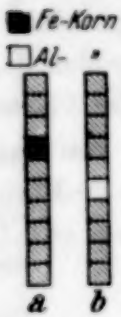

Fig. 4.

Wir können dies letztere Resultat, nach dem der Korngrößeneffekt gleich dem Verhältnis der Absorptionsfaktoren der einzelnen Körner ist, auch auf noch einfacherem Wege erhalten. Diese Behandlungsweise geht davon aus, daß wir uns fragen, was der Absorptionsfaktor $K(2\vartheta)$ (5) bzw. (5′) anschaulich bedeutet. Wir erkennen aus (5), daß er bis auf

[1]) Durch Heraussetzen von

$$N \cdot q \cdot e^{-\mu_{Al}D} \quad \text{bzw.} \quad N \cdot p \cdot e^{-\mu_{Fe}D}$$

aus den Summen im Zähler bzw. im Nenner von (7) läßt sich zeigen, daß die übrigbleibenden Summen identisch die gleichen und jeweils gleich

$$\sum_0^{N-1} \binom{N-1}{n} p^n q^{N-n-1} e^{-\{n\mu_{Fe}D+(N-n-1)\mu_{Al}D\}}$$

sind.

[2]) Allgemeinere Begründung auf S. 750ff.

die unwesentlichen Größen $A\,I_0\,D^3$ gleich der mittleren Streuintensität eines Fe- bzw. eines Al-Kornes ist. Bei dem Abbeugungswinkel $2\,\vartheta = 0$ greifen wir hierzu in einer Säule von N Körnern ein Fe- bzw. ein Al-Korn (Fig. 4a bzw. 4b) heraus und überlegen uns die statistische mittlere Absorption in den $(N-1)$ Körnern, die teils über, teils unter dem herausgegriffenen Korn liegen. Nur das herausgegriffene Korn denken wir uns als streuend, die übrigen Körner haben bei unserer Überlegung nur eine absorbierende Wirkung.

In einer Säule von N Körnern ist die mittlere Streuintensität eines Fe- bzw. eines Al-Kornes:

$$A\,D^3\,I_0\,e^{-\mu_{Fe}D}\sum_0^{N-1}\binom{N-1}{n}p^n\,q^{N-n-1}\,e^{-\{n\,\mu_{Fe}D+(N-n-1)\mu_{Al}D\}}, \qquad (8)$$

$$B\,D^3\,I_0\,e^{-\mu_{Al}D}\sum_0^{N-1}\binom{N-1}{n}p^n\,q^{N-n-1}\,e^{-\{n\,\mu_{Fe}D+(N-n-1)\mu_{Al}D\}}. \qquad (8')$$

Der Summenausdruck in (8) stellt die mittlere Absorption dar, wie man sich leicht überlegt, und ist für das herausgegriffene Fe- bzw. Al-Korn identisch derselbe. Da sich nach (5) für den Absorptionsfaktor K die Größen I_0, D^3, A bzw. B in (8) wegheben, erhält man sofort den Korngrößeneffekt k:

$$k_{2\vartheta=0} = \frac{e^{-\mu_{Al}D}}{e^{-\mu_{Fe}D}}. \qquad (9)$$

Diese zweite Betrachtungsweise ermöglicht es uns auch, bei anderen Streuwinkeln den Korngrößeneffekt k anzugeben. Für die Streuung bei $2\,\vartheta = 180^0$ würde die Berechnung der Größen K_{Fe} und K_{Al} entsprechend (6) bei großen N sehr kompliziert werden, da bei der Summation der Streubeiträge der einzelnen Körner die Anordnung derselben innerhalb der Säule berücksichtigt werden muß $\left(\binom{N}{n}\text{ Möglichkeiten}\right)$, was bei $2\,\vartheta = 0$ nicht nötig war. Zur Berechnung der mittleren Streuintensität eines Fe- bzw. eines Al-Kornes in diesem Falle, greifen wir wieder eines heraus und überlegen uns die mittlere statistische Absorption in den darüberliegenden N' Körnern. Die Zahl N' kann variieren von 0 bis $(N-1)$, je nachdem, an welcher Stelle wir das Korn herausgreifen; über diese N Möglichkeiten muß dann noch gemittelt werden.

Wir erhalten für die mittlere Streuintensität eines Fe- bzw. eines Al-Kornes unter Benutzung des Ausdruckes (2″) für die Streuung eines einzelnen Kornes mit Berücksichtigung der Absorption:

$$A D^3 I^0 \frac{1-e^{-2\mu_{Fe}D}}{2\mu_{Fe}D} \cdot \frac{\sum_0^{N-1}\sum_0^{N'} \binom{N'}{n} p^n q^{(N-n)} e^{-2\{n\mu_{Fe}D+(N'-n)\mu_{Al}D\}}}{N}, \quad (10)$$

$$B D^3 I_0 \frac{1-e^{-2\mu_{Al}D}}{2\mu_{Al}D} \cdot \frac{\sum_0^{N-1}\sum_0^{N'} \binom{N'}{n} p^n q^{N'-n} e^{-2\{n\mu_{Fe}D+(N'-n)\mu_{Al}D\}}}{N}. \quad (10')$$

Die Doppelsummen in den Ausdrücken (10) und (10′), die die mittlere Absorption darstellen, sind identisch dieselben, wie man auch ohne Rechnung sieht, so daß wir für den Korngrößeneffekt bei $2\vartheta = 180^0$ das einfache Resultat erhalten:

$$k_{2\vartheta=180^0} = \frac{\dfrac{1-e^{-2\mu_{Al}D}}{2\mu_{Al}D}}{\dfrac{1-e^{-2\mu_{Fe}D}}{2\mu_{Fe}\cdot D}}. \quad (11)$$

Entsprechend bekommt man für den Korngrößeneffekt bei $2\vartheta = 90^0$:

$$k_{2\vartheta=90^0} = \frac{\left(\dfrac{1-e^{-\mu_{Al}D}}{\mu_{Al}D}\right)^2}{\left(\dfrac{1-e^{-\mu_{Fe}D}}{\mu_{Fe}D}\right)^2}. \quad (11')$$

Ganz allgemein erhalten wir für den Korngrößeneffekt $k(2\vartheta)$ bei einem beliebigen Winkel:

$$k_{2\vartheta} = \frac{\dfrac{\int e^{-\mu_{Al} l(x,y,z)}\,dV}{V}}{\dfrac{\int e^{-\mu_{Fe} l(x,y,z)}\,dV}{V}}. \quad (12)$$

Die Ausdrücke im Zähler und Nenner von (12) sind die Absorptionsfaktoren der einzelnen Würfelkörner (2‴), welche die Absorption der Primär- und der Interferenzstrahlung für die verschiedenen Winkel erfassen. Dieselben sind analog den üblichen Absorptionsfaktoren aufzufassen[1]). Dieser Befund, nach dem der Korngrößeneffekt gleich dem Verhältnis der Absorptions-

[1]) Siehe dazu z. B. in dem zusammenfassenden Bericht über Atomfaktoren von W. Ehrenberg u. K. Schäfer, Phys. ZS. **33**, 97, 1932 auf S. 105.

faktoren der zwei Kornsorten ist, ist nicht nur gültig für das behandelte Modell einer Pulverplatte, sondern läßt sich auch auf beliebige Anordnungen (z. B. Stäbchen) ausdehnen; dabei müßte noch über die möglichen räumlichen Orientierungen und die Form der Teilchen gemittelt werden. Die Möglichkeit einer Verallgemeinerung beruht darauf, daß die Summenausdrücke in (8) und (10) die neben dem Streuvermögen des einzelnen Kornes stehen und die im allgemeinen Fall die mittlere Schwächung längs eines Strahles von der Oberfläche des Pulvers bis zum betrachteten Teilchen und weiter wieder bis zur Begrenzung des Pulvers bedeuten, für die zwei verschiedenen Kornsorten immer die gleichen sein werden. Es hat keinen Zweck, die Ableitung bis ins einzelne gehend darzustellen, da der Korngrößeneffekt sich nie wird praktisch in Rechnung setzen lassen wegen der variierenden Korngröße des Pulvers. Man wird bei experimentellen Untersuchungen den Korngrößeneffekt immer zu vermeiden suchen.

Tabelle 4.

$\lambda = 1{,}54$ Å, $\mu_{Al} = 130$, $\mu_{Fe} = 2600$.

D cm	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
$k_{(2\vartheta = 6^0)}$	11,8	3,44	1,28	1,13	1,025
$k_{(2\vartheta = 90^0)}$	6,95	3,00	1,275	1,13	1,025
$k_{(2\vartheta = 180^0)}$	4,61	2,63	1,26	1,13	1,025

In Tabelle 4 ist der nach den Formeln (9), (11) und (11′) berechnete Korngrößeneffekt k für verschiedene Winkel und Teilchengrößen angegeben. Derselbe zeigt bei $D = 10^{-3}$ cm einen beträchtlichen Gang mit dem Streuwinkel. Für $D = 10^{-4}$ cm verschwindet diese Winkelabhängigkeit praktisch. Bei $D = 10^{-5}$ cm hat der Korngrößeneffekt selbst noch eine Größe von 2,5%.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß bei Intensitätsmessungen der Röntgeninterferenzen von Kristallpulvern, die aus einer Mischung von zwei in bezug auf die Absorption stark verschiedenen Komponenten bestehen, zu der Bedingung der Extinktionsfreiheit, die zu einer oberen Grenze für die Größe der kohärenten Gitterbereiche führt, die Bedingung einer Höchstgrenze der Teilchen (Körner) hinzutreten muß. Es ist zu fordern, daß die Absorption in den Teilchen praktisch zu vernachlässigen ist. Für Eisenpulver liegt dieser Grenzwert innerhalb des untersuchten Wellenlängenintervalls etwa bei 10^{-5} cm Korndurchmesser. Erst von dieser Partikelgröße an ist es erlaubt, die üblichen Absorptionskorrektionen anzuwenden, in die der mittlere Absorptionskoeffizient des Pulverpräparates

eingeht. Wenn ein Korngrößeneffekt auftritt, so erreicht er seinen größten Wert an der Stelle stärkster Absorption; im vorliegenden Falle des Eisens also auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante. Die Wirkung geht dahin, daß die Fe-Interferenzen tatsächlich stärker geschwächt werden, als in Rechnung gesetzt wird bei der Errechnung der Atomfaktorwerte mit Hilfe der aus den Al-Intensitäten gewonnenen Absorptionskorrektionen. Es ist daher wohl verständlich, daß für $\lambda = 1{,}54$ Å unsere früheren F-Werte hinter denen von Bradley und Hope besonders stark zurück blieben (Tabelle 1), während für die schwach absorbierbare Wellenlänge $\lambda = 0{,}71$ Å draktisch Übereinstimmung bestand. Bei $\lambda = 0{,}71$ Å ist für $D = 10^{-4}$ cm der Korngrößeneffekt noch 3%. Bei dem Auswertungsverfahren von Bradley und Hope an FeAl unter Benutzung der Interferenzen F_{Fe+Al} und F_{Fe-Al} kommt ja ein Korngrößeneffekt der besprochenen Art nicht in Frage, da die Atome beider Art im gleichen Korn in homogener Verteilung enthalten sind. Diese Methode vermeidet von selbst diese im Präparat liegende Fehlerquelle. Bei der Untersuchung der FeAl-Proben durch Zumischen von Al-Pulver ist das Auftreten eines Korngrößeneffektes wohl möglich.

Von Rusterholz[1]) ist bei der Ableitung seiner Absorptionskorrektionsrechnungen der Fall einer starken Absorption im Einzelkorn in die Diskussion einbezogen worden, aber dieselbe ist nicht konsequent durchgeführt. Rusterholz benutzt in diesem Fall einen mittleren Schwächungskoeffizienten μ' des Pulverpräparates, der nach der bekannten Formel:

$$\mu' = \mu \frac{\varrho'}{\varrho}, \tag{13}$$

μ Absorptionskoeffizient des kompakten Materials,
ϱ Dichte des kompakten Materials,
ϱ' mittlere Dichte des Materials mit Luftzwischenräumen (Bindemittel),

berechnet ist. Es sei hier eine Zwischenbemerkung gemacht über die Gültigkeit dieser Formel. Wie die folgenden Überlegungen zeigen, ist sie nur bei schwacher Absorption im Einzelkorn gültig, d. h. bei stark absorbierenden Stoffen erst von einer gewissen Partikelgröße an abwärts. Streng gültig ist dieselbe, soweit man es mit einer Materie zu tun hat, die bei einer Dichteänderung den Raum gleichmäßig erfüllt, z. B. bei Gasen. Anders aber, wenn das Material in diskrete Partikeln unter Entstehung von Luftzwischenräumen aufgeteilt wird, z. B. bei Pulverpräparaten.

[1]) A. Rusterholz, Helv. Phys. Acta, **4**, 68, 1931 auf S. 99.

Zur Ableitung der Gültigkeitsgrenzen der Formel (13) denken wir uns eine Säule vom Einheitsquerschnitt, der Länge a und der Dichte ϱ. Zerteilen wir diese Masse $a\varrho$ in Würfelchen vom Volumen D^3 und verteilen dieselben auf das Volumen $(a+m)$, Fig. 5, dann können wir die Materie in diesem Raum auffassen als ein statistisch regelloses Gemisch von Metallkörnern und „Luftkörnern". Ihre relativen Häufigkeiten p und q werden sich verhalten wie das ursprüngliche Metallvolumen a zum hinzukommenden Luftvolumen m, also $p:q = a:m$ oder wegen der Forderung $p+q=1$ wird

$$p = \frac{a}{a+m} \quad \text{und} \quad q = \frac{m}{a+m}.$$

In einer Säule vom Volumen $D \cdot D \cdot (m+a)$ liegen insgesamt $N = \dfrac{m+a}{D}$ Zellen. Die Wahrscheinlichkeit $W(n)$, daß hierunter n Metallkörner sind, ist:

$$W(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}. \tag{14}$$

Die mittlere Absorption in einer derartigen Säule wird:

$$\sum_0^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \cdot e^{-\mu n D} = (p e^{-\mu D} + q)^N \tag{15}$$

(Binomischer Lehrsatz). Wir definieren einen mittleren Absorptionskoeffizienten μ^* durch folgende Beziehung:

$$e^{-\mu^*(m+a)} = (p e^{-\mu D} + q)^{\frac{m+a}{D}}. \tag{16}$$

Dabei nehmen wir an, daß längs der Strecke $(m+a)$ ein einheitlicher Absorptionskoeffizient μ^* herrscht.

Logarithmieren von (16) gibt:

$$\mu^* = -\frac{\ln(p e^{-\mu D} + q)}{D} \tag{17}$$

oder, da $\varrho' = \dfrac{\varrho \cdot a}{a+m} = \varrho p$, somit $p = \dfrac{\varrho'}{\varrho}$ und $q = 1 - \dfrac{\varrho'}{\varrho}$

$$\mu^* = -\frac{\ln\left(1 - \dfrac{\varrho'}{\varrho}\left(\mu D - \dfrac{\mu^3 D^2}{2} + \cdots\right)\right)}{D}. \tag{18}$$

Da die Länge der Säule $(a+m)$ sich weggehoben hat, können wir allgemein von einem Absorptionskoeffizienten μ^* des Präparates reden und man sieht leicht, daß μ^* in μ' Gleichung (13) nur dann übergeht, wenn $\dfrac{\mu^2 D^2}{2}$ gegen-

über μD zu vernachlässigen ist ($\mu D \ll 1$), also bei schwacher Absorption. Die Fig. 6 zeigt die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten μ^* von der Partikelgröße D und dem Dichteverhältnis ϱ'/ϱ.

Zu ähnlich gebauten Ausdrücken kommt man leicht auch bei Pulvergemischen aus zwei Komponenten. Die üblichen Formeln für den mittleren Absorptionskoeffizienten eines Gemisches darf man danach nur anwenden, wenn $\frac{\mu_1^2 D^2}{2}$ und $\frac{\mu_2^2 D^2}{2}$ jeweils gegenüber $\mu_1 D$ und $\mu_2 D$ zu vernachlässigen sind.

Nach der Klärung dieser Fragen wurde eine Neubestimmung des Atomfaktors von Eisen nach der früher beschriebenen Methode unter Zurückführung auf den bekannten Atomfaktor von Aluminium, der in dem in

Fig. 5.

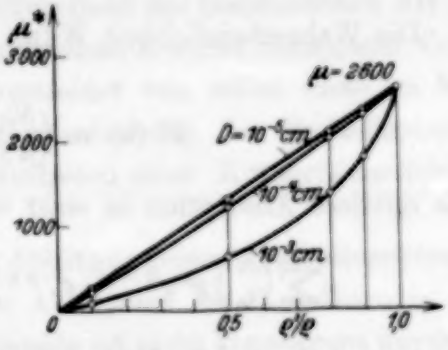

Fig. 6.
Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten μ^* (17) von der Partikelgröße D und dem Dichteverhältnis ϱ'/ϱ · ($\mu_{\text{Fe, Cu } K\alpha} = 2600$).

Frage kommenden Wellenlängengebiet keine anomale Dispersion zeigt, in Angriff genommen. Die Reinheit des benutzten Aluminiumpulvers wurde durch chemische Analysen zu 98,3% bestimmt. Ein Teil des Restes bildet Eisen, das sich in nennenswerter Menge magnetisch nicht abtrennen ließ und das offenbar als feste Lösung im Aluminium enthalten ist. Bei einem anderen nicht weiter verwendeten Aluminiumpulver konnte dagegen nachgewiesen werden, daß ein Teil des Eisens in elementarer Form zugemischt war. Durch Verwendung einer Debye-Kammer von besonders großem Durchmesser und durch Benutzung geeigneter Filter gelang es, die störende Hintergrundschwärzung auch bei Erregung der Eigenstrahlung des Eisens so weit zu drücken, daß photometrierbare Filme erhalten wurden. Die Mittelwerte einer viermaligen Photometrierung (Spaltbild $0{,}1 \times 1{,}0$ mm) einer Debye-Linie in unmittelbarer Nähe des Äquators mit einem Hartmann-Rosenbergschen Photometer wurden aufgezeichnet und eine mittlere Kurve hindurchgelegt. Auf diese Weise konnte die Lage des von der

Linienschwärzung abzuziehenden Schleiers mit größerer Sicherheit ermittelt werden als bei Einzelaufzeichnung jeder Durchphotometrierung. Diese Auswertung wurde bei jeder Aufnahme mehrmals wiederholt. Soweit möglich, wurden bei der Photometrierung zwei Filme aufeinandergelegt. Die von Brentano bei starker Unterteilung des Pulvers (Auftreten von großen Teilchen neben sehr kleinen) beobachteten Schwierigkeiten beim Photometrieren der Debye-Linien traten bei Eisen und auch bei dem noch zu besprechenden Chrom nicht auf. Im allgemeinen wurden drei Interferenzen (011), (002) und (112) ausgemessen.

Die theoretischen Berechnungen von Hartree[1]), Thomas[2]), Fermi[3]), Pauling und Sherman[4]) liefern den Verlauf des Atomfaktors als Funktion von $\sin\vartheta/\lambda$ für das Gebiet der normalen Dispersion. Die wellenmechanischen Berechnungen von Hartree müssen für jedes Element gesondert ausgeführt werden; für Eisen stehen keine Werte zur Verfügung. Nach Thomas und Fermi werden die Elektronen eines Atomes als Elektronengas behandelt; die Methode gibt eine besonders gute Näherung für schweratomige Elemente. In Fig. 7 sind den Thomas-Fermi-Werten (ausgezogene Kurve) die Atomfaktorwerte von Pauling und Sherman (gestrichelte Kurve) gegenübergestellt, die mit Hilfe von Wasserstoffeigenfunktionen unter Benutzung geeigneter Abschirmungszahlen errechnet sind. Pauling und Sherman sind der Ansicht, daß das Mittel aus beiden Werten eine bessere Näherung liefert.

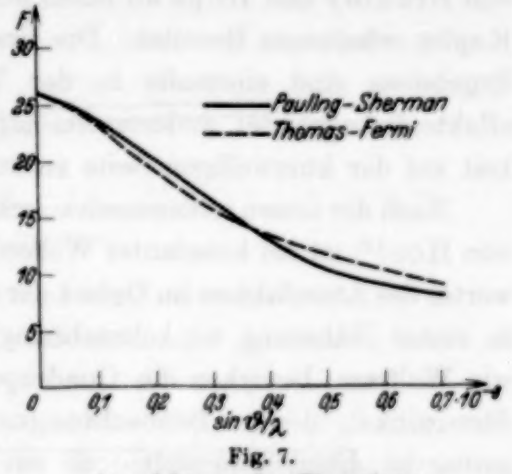

Fig. 7.
Atomfaktoren des Eisenatoms.

Über die Winkelabhängigkeit der Differenz zwischen dem experimentellen Wert des Atomfaktors von Eisen bei $\lambda = 1{,}94$ Å und dem theoretischen Wert bei normaler Dispersion gibt die Tabelle 5 Auskunft.

Die Größe ΔF zeigt in beiden Fällen keinen systematischen Gang mit dem Winkel. Dasselbe gilt auch für die anderen Wellenlängen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit, die bei $\lambda = 1{,}54$ Å infolge der starken

[1]) D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 426, 1928.
[2]) L. H. Thomas, ebenda **23**, 542, 1927.
[3]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928.
[4]) L. Pauling u. J. Sherman, ZS. f. Krist. **81**, 1, 1932.

Tabelle 5. $\lambda = 1{,}94$ Å.

Interferenz	(011)	(002)	(112)
F — experimentell (Schäfer)	15,0	12,3	10,0
F — Thomas-Fermi	17,2	14,4	12,8
F — Mittel aus Thomas-Fermi und Pauling-Sherman	17,6	14,5	12,5
ΔF — Thomas-Fermi	2,2	2,1	2,8
ΔF — Mittel aus Thomas-Fermi und Pauling-Sherman	2,6	2,2	2,5

Eigenstrahlung wesentlich geringer ist als bei $\lambda = 1{,}94$ Å. Das Fehlen einer Winkelabhängigkeit von ΔF ist im Einklang mit den Ergebnissen von Bradley und Hope an Eisen und dem kürzlich von Rusterholz[1]) an Kupfer erhaltenen Resultat. Die Ursachen unserer früheren abweichenden Ergebnisse sind einerseits in der Winkelabhängigkeit des Korngrößeneffektes[2]) begründet, andererseits hängen sie mit der geringen Meßgenauigkeit auf der kurzwelligen Seite zusammen.

Nach der neuen wellenmechanischen Dispersionstheorie des Atomfaktors von Hönl[3]) ist bei konstanter Wellenlänge die Unterschreitung des Normalwertes des Atomfaktors im Gebiet der anomalen Dispersion der K-Elektronen in erster Näherung winkelunabhängig. Bei schweratomigen Elementen, wie Wolfram, bewirken die Quadrupolglieder einen kleinen Gang mit dem Streuwinkel, dessen Beobachtungsmöglichkeit zur Zeit allerdings recht gering ist, handelt es sich doch um kleine Änderungen einer Größe ΔF, die selbst nur etwa 5% der direkt meßbaren Größe ausmacht. Dazu kommt, daß sich etwas verschiedene Winkelabhängigkeiten ergeben, je nachdem der Normalwert nach Thomas-Fermi oder nach Pauling und Sherman benutzt wird.

In Fig. 8 ist die Wellenlängenabhängigkeit des auf $\sin\vartheta = 0$ reduzierten Atomfaktors von Eisen nach der Theorie von Hönl als ausgezogene Kurve eingezeichnet, während die gestrichelte Kurve der halbklassischen Theorie von Kallmann-Mark und Prins entspricht[4]). In beiden Kurven ist die

[1]) A. Rusterholz, ZS. f. Phys. **82**, 538, 1933.

[2]) Vgl. S. 751 und Tabelle 4.

[3]) H. Hönl, Ann. d. Phys. (im Druck).

[4]) Berechnet nach Gleichung 9e und 9d in (I) für Dämpfung $\varkappa = 0$. Bei Kallmann-Mark steht in dem Glied für β der Faktor 6 statt π bei Prins. In Fig. 4 in (I) ist bei der Beschriftung zu ergänzen

$\varkappa = 0$ (Kallmann-Mark),

$\varkappa = 0{,}001$ (Prins).

Eine Dämpfung $\varkappa = 0{,}001$ ändert den Kurvenverlauf nur in allernächster Nähe der Kante.

Dämpfung nicht berücksichtigt; deshalb wurde davon abgesehen, die Kurven bis zu der Kante selbst durchzuzeichnen. Aus der Hönlschen Theorie ergibt sich zwangsläufig die aus Dispersionsmessungen immer wieder gefolgerte Tatsache, daß die K-Schale mit 1,3 statt mit zwei Dispersionselektronen einzusetzen ist. Die Hönlsche Kurve liegt daher auf der langwelligen Seite höher.

Vor dem Vergleich der Meßpunkte mit dem Verlauf der theoretischen Kurve, sind noch die Aufnahmen an Chrom zu erwähnen. Das durch Pulverisieren eines elektrolytischen Chromniederschlages in einem Stahlmörser hergestellte Chrompulver war noch feiner als das Eisenpulver. Nach

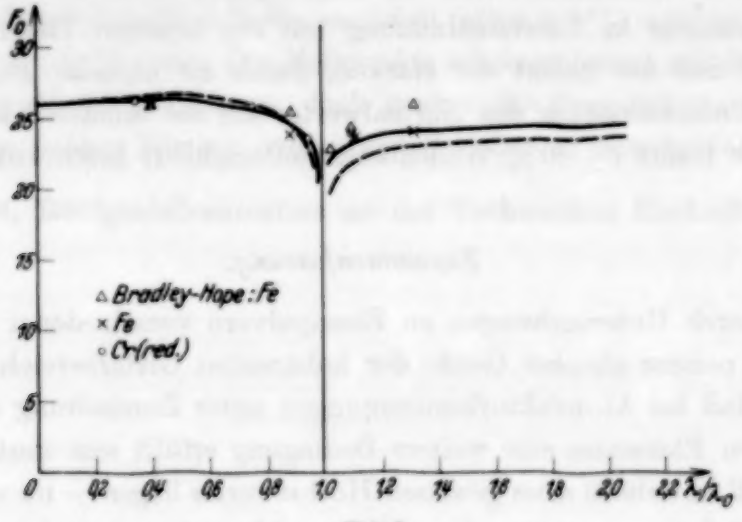

Fig. 8.
Wellenlängenabhängigkeit des auf $\vartheta = 0$ extrapolierten Atomfaktors von Eisen (Chrom).

dem Stokesschen Fallgesetz liegt die Korngröße unter $1 \cdot 10^{-5}$ cm. Ausgemessen wurden die Interferenzen (011) und (112) und die Differenzen ΔF des Atomfaktors gegenüber den für Chrom berechneten Thomas-Fermi-Werten gebildet. Nach der Hönlschen Theorie sind die Beträge von ΔF für zwei benachbarte Elemente wie Eisen und Chrom praktisch gleich groß, so daß zur Eintragung der Atomfaktorwerte des Chroms in das Eisendiagramm die Größe ΔF von Chrom von dem Maximalwert von F_0 für Eisen, nämlich 26, abzuziehen war.

Wie Fig. 8 erkennen läßt, folgen die Meßpunkte im allgemeinen recht gut dem von der Hönlschen Theorie gelieferten Kurvenverlauf. Die größte Abweichung beträgt 3% und ist von der Größenordnung des Meßfehlers. Die Übereinstimmung mit der gestrichelten Kurve der alten Dispersions-

theorie ist, wie das langwellige Gebiet zeigt, weniger gut[1]). Die als Dreiecke eingezeichneten Werte von Bradley und Hope an Eisen liegen auf der langwelligen Seite auffallend hoch. Ihre Bemerkung, daß der Atomfaktor des Eisens auf beiden Seiten der Kante denselben Wert erreiche, was bisher noch nie festgestellt worden sei, ist mit den Grundlagen der Dispersionstheorie nicht zu vereinen. Der Atomfaktor F_0 muß auf der langwelligen Seite in einiger Entfernung von der Kante um den Betrag der Dispersionselektronen der K-Schale niederer sein als die Gesamtzahl der Elektronen des Atoms.

Als wesentliches Resultat ist hervorzuheben, daß auch das anomale Verhalten des Atomfaktors an der K-Kante, genau so wie das des Brechungsindex, nunmehr in Übereinstimmung mit der neueren Theorie gefunden wird und daß das Gebiet der starken, durch die anomale Dispersion bedingten Unterschreitung des Normalwertes auf die unmittelbare Nachbarschaft der Kante ($\pm$ 10% Wellenlängenunterschied) beschränkt ist.

Zusammenfassung.

1. Durch Untersuchungen an Eisenpulvern verschiedener Körnigkeit, aber mit nahezu gleicher Größe der kohärenten Gitterbereiche wird festgestellt, daß bei Atomfaktorbestimmungen unter Zumischung eines leichtatomigeren Elementes eine weitere Bedingung erfüllt sein muß; die Korngröße muß unterhalb eines gewissen Höchstwertes liegen — im vorliegenden Fall $1 \cdot 10^{-5}$ cm —, wenn die üblichen Absorptionskorrektionsverfahren Anwendung finden sollen.

2. Bei einer Neubestimmung des Atomfaktors von Eisen unter Vermeidung des Korngrößeneffektes wird der Differenzbetrag zwischen dem beobachteten und dem nach Thomas-Fermi errechneten Wert als winkelunabhängig gefunden, wenn die Wellenlänge konstant gehalten wird.

3. Die auf den Streuwinkel 0 reduzierten, neu bestimmten Atomfaktorwerte F_0 von Eisen und Chrom werden verglichen mit den aus den verschiedenen Dispersionstheorien sich ergebenden Kurven für die Wellenlängenabhängigkeit von F_0; sie stimmen gut überein mit der neuen, wellenmechanischen Theorie von Hönl.

---

[1]) Vgl. dazu die Feststellung von Rusterholz (l. c.), daß die F-Werte auf der langwelligen Seite der Kupfer-K-Kante besser mit der Kallmann-Markschen Kurve übereinstimmen, wenn 1,3 statt 2 Dispersionselektronen für die K-Schale angenommen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft habe ich für die Unterstützung der Arbeit zu danken. Herrn Prof. Dr. Glocker danke ich herzlich für sein großes Interesse, das er immer der Arbeit entgegengebracht hat.

Nachtrag bei der Korrektur. Messungen an der K-Kante von schweren Atomen sind mit prinzipiellen Schwierigkeiten verbunden. Erstens macht hier die Streuung der zwei anomal dispergierenden K-Elektronen nur einen relativ kleinen Bruchteil der insgesamt streuenden Elektronen aus und zweitens überlappen sich bei den hier auftretenden kürzeren Wellenlängen die Debye-Linien teilweise. Kontrollmessungen an feinem Molybdänpulver mit entsprechend geringerer Meßgenauigkeit (etwa $\pm 5\%$) ergaben Übereinstimmung mit der Theorie. Die Meßpunkte scheinen besser mit der Hönlschen Kurve übereinzustimmen, doch genügt die Genauigkeit nicht, um zwischen den beiden Kurven experimentell sicher zu entscheiden.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Die Messung der Sichtbarkeitskurven für das Michelsonsche Interferometer.

Von Frl. E. J. M. van der Slooten und C. Janssen Czn. in Utrecht.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1933.)

Es werden für ein Interferometer nach Michelson die Sichtbarkeitskurven photographisch photometrisch bestimmt. Es ergibt sich, daß die in dieser Weise erhaltenen Kurven nicht mit den Michelsonschen übereinstimmen. Übereinstimmung mit Michelson und mit der Theorie des Apparates wird nur bei Benutzung von polarisiertem Lichte erhalten. Bei der Untersuchung wird die Singulettlinie 6438 Å von Cadmium benutzt.

Die Änderung der Sichtbarkeit der Interferenzen mit Vergrößerung der Wegdifferenz im Interferometer wurde von Michelson zur Bestimmung der Breite und Helligkeitsverteilung verschiedener Spektrallinien benutzt.

Sieht man davon ab, daß diese Aufgabe nur gelöst werden kann, wenn angenommen wird, daß die Helligkeit der Spektrallinien symmetrisch ist, so bleiben noch Einwände gegen die Methode bestehen, nach welcher die Sichtbarkeitsbestimmung dabei stattfand.

Die Sichtbarkeit der Interferenzen wird definiert durch

$$V = \frac{I_{\mathrm{Max}} - I_{\mathrm{Min}}}{I_{\mathrm{Max}} + I_{\mathrm{Min}}},$$

worin I_{Max} und I_{Min} die Intensitäten der hellen bzw. dunklen Interferenzen sind. Michelson[1]) hat sie durch visuelle Beobachtung der Interferenzen bestimmt. Bei sehr kleiner Wegdifferenz nennt er sie 100, und die numerischen Werte der Sichtbarkeiten bei größeren Wegdifferenzen werden dann durch Schätzung erhalten. Es ist klar, daß die gefundenen Werte nur dann in voller Strenge verwendet werden können, wenn I_{Max} und I_{Min} wirklich gemessen werden.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die visuelle Beobachtung der Sichtbarkeit durch eine Messung der Intensitäten nachzuprüfen.

Als Lichtquelle benutzten wir ein Rohr mit Außenelektroden, welches mit reinem Cadmium gefüllt war. Das Rohr wurde bis auf 400° C erhitzt und dann mit Hochspannung von 50 Perioden betrieben.

[1]) A. A. Michelson, Phil. Mag. **31**, 338, 1891; **34**, 280, 1892.

Untersucht wurde die rote Cadmiumlinie 6438 Å (die bekanntlich einfach ist), welche leicht mittels eines geeigneten Filters oder eines Spektroskops zu erhalten war.

Durch visuelle Beobachtung wurden Kurven gewonnen, welche den Michelsonschen ähnlich sind.

Eine derartige Kurve ist in Fig. 1 wiedergegeben, wo die Sichtbarkeit als Funktion der Wegdifferenz aufgetragen ist.

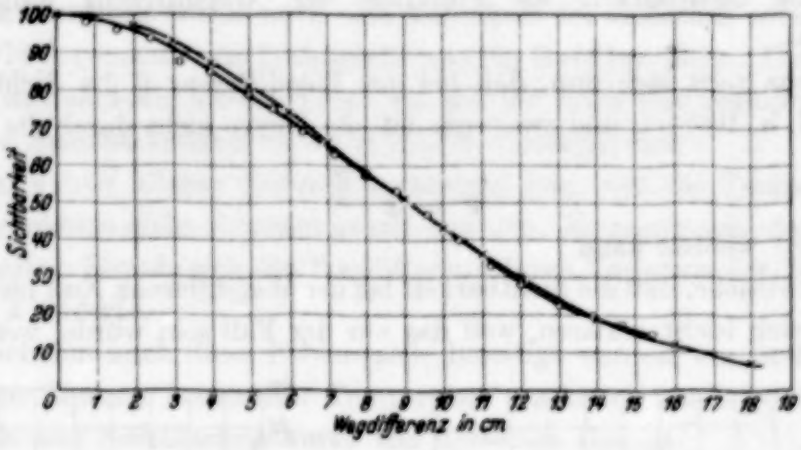

Fig. 1. o Experimentelle Kurve. x Theoretische Kurve $V = 2^{-\frac{x^2}{91^2}}$.

Die hohe Temperatur gibt eine ziemlich breite Linie, wodurch die Sichtbarkeitskurve kürzer wird als die von Michelson beobachtete; sie kann aber sehr gut mit der theoretischen Formel von Michelson

$$V = 2^{-\frac{x^2}{\Delta^2}}$$

(worin x die örtliche Wegdifferenz und Δ die Differenz bei der Sichtbarkeit 50 vorstellt) beschrieben werden.

Während der Messung zeigte sich erst recht, wie schwer eine objektive Bestimmung ist.

Die Änderung der Durchmesser der Ringe, wodurch die Wegdifferenz leicht zu schätzen ist, beeinflußt die Messung stark.

Bemerkenswert ist in dieser Beziehung die Tatsache, daß, nachdem mittels photographischer Messung abweichende Kurven erhalten waren, die mittels visueller Beobachtung gefundenen den photographischen ähnlich waren. Diese Tatsache zeigt klar die Gefahr einer subjektiven Intensitätsschätzung, wie sie noch immer allzu oft benutzt wird. Unseres Erachtens kann man der visuellen Methode keinen großen Wert beilegen.

Die objektive Messung der Intensitäten der hellen und dunklen Interferenzen geschah nach der üblichen Methode mittels Schwärzungskurven[1]).

Die Interferenzen wurden mit der Vergrößerung $1^1/_2$ auf eine photographische Platte abgebildet und photographiert. Bei bestimmten Wegdifferenzen wurden Aufnahmen gemacht und stets die Intensitäten mehrerer Maxima und Minima gemessen und deren Mittelwert bestimmt.

Die erhaltenen Werte der Sichtbarkeit sind in Fig. 2 dargestellt, wo wieder die Sichtbarkeit als Funktion der Wegdifferenz aufgetragen worden ist.

Erstens zeigt sich nun, daß bei der Wegdifferenz 0 die Sichtbarkeit nicht 1 (d. h. 100) ist, und zweitens, daß die Kurve nicht durch die Formel

$$V = 2^{-\frac{x^2}{\beta^2}}$$

beschrieben werden kann.

Die Tatsache, daß die Sichtbarkeit bei der Wegdifferenz Null nicht Eins ist, läßt sich leicht erklären, weil das nur der Fall sein würde, wenn I_{Min}

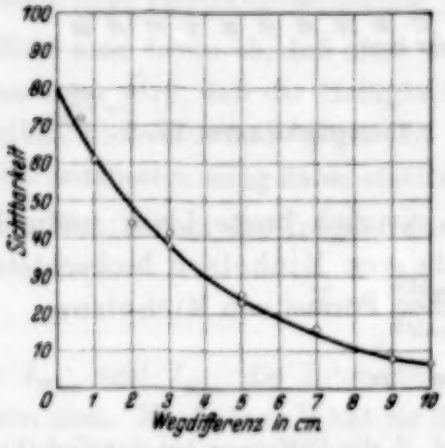

Fig. 2. Rote Cd-Linie 6438 Å.

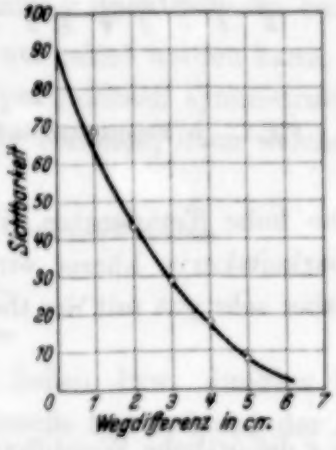

Fig. 3. Rote Heliumlinie 6678 Å.

tatsächlich Null wäre, also wenn die Intensitäten der von beiden Spiegeln reflektierten Strahlen dieselben waren. Das ist nun aber niemals der Fall; denn betrachtet man die beiden Strahlen im Interferometer, so sieht man, daß der eine Strahl zwei Reflexionen mehr erleidet als der andere.

Auch ist das Licht, welches von der Vorderseite der ersten Glasplatte reflektiert wird, den Intensitäten von Maxima und Minima superponiert; und weiter wird von beiden Spiegeln nicht die gleiche Intensität reflektiert, weil die Spiegel sich schnell verschlechtern.

[1]) L. S. Ornstein, W. J. H. Moll und H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1932.

Es zeigte sich, daß, obgleich bei verschiedenen Aufnahmen wohl immer dieselbe Form der Kurve erhalten wurde, die Sichtbarkeit bei der Wegdifferenz Null nicht konstant war. Verschiedene Werte 0,7, 0,8, 0,9 und sogar 0,55 wurden erhalten.

Die Tatsache aber, daß die Kurve sich nicht mit der theoretischen Formel nach Michelson in Einklang bringen läßt, ist nicht so leicht zu erklären.

Zur Kontrolle wurde noch eine Aufnahme der einfachen roten Heliumlinie 6678 Å gemacht; die Lichtquelle war ein Geißler-Rohr. Die erhaltene Kurve hat aber die gleiche Form wie die der roten Cadmiumlinie.

Die Sichtbarkeitskurve ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Ein Fehler könnte dadurch verursacht sein, daß die Temperatur des Interferometers nicht konstant gehalten wurde. Es zeigte sich, daß während einer halben Stunde sich die Wegdifferenz durch Variation der Temperatur um $^1/_4\,\lambda$ änderte.

Nachdem auch diese Fehlerquelle beseitigt worden war, indem weiter in einem Zimmer konstanter Temperatur gearbeitet wurde, erhielten wir dennoch eine Sichtbarkeitskurve von derselben Gestalt.

Sicherheitshalber haben wir bei weiteren Versuchen jedoch mit konstanter Temperatur gearbeitet.

Das Interferometer war in einen Thermostaten gestellt, welcher innerhalb $0{,}1^0$ C konstant gehalten wurde. Die Temperatur des Zimmers war innerhalb $0{,}3^0$ C konstant.

Auch haben wir die Möglichkeit erwogen, ob der Phasensprung, welcher an der versilberten Schicht stattfindet, die Ursache für das Abweichen von der theoretischen Kurve sein kann; eine Berechnung zeigte aber, daß dieser Phasensprung nur eine Parallelverschiebung der Kurve zur Folge hat.

Auch die Variation des Phasensprunges bei verschiedenen Einfallsrichtungen kann die Abweichungen nicht deuten.

Das Interferometer wirkt durch Reflexion an der versilberten Schicht polarisierend, und es zeigte sich, wenn man die Interferenzringe durch ein Nicol betrachtete, daß ihre Durchmesser bei verschiedenen Lagen des Nicols differierten.

Wir haben deshalb eine weitere Aufnahme mit polarisiertem Licht gemacht, sowohl in der Anordnung mit dem Filter als in derjenigen, welche in Fig. 4 wiedergegeben ist.

Das Licht der Lichtquelle Q wurde mittels einer Linse L_1 parallel gerichtet und dann mit Hilfe des Nicols N dahinter durch Linse L_2 auf den Spalt S gelenkt. Dieser Spalt wurde als Lichtquelle für das Interferometer

benutzt und durch die Linse L_3 das Licht abermals parallel gemacht und auf das Interferometer geworfen. Die erhaltenen Interferenzen wurden mit dem Prisma P und der Linse L_4 auf die photographische Platte F abgebildet.

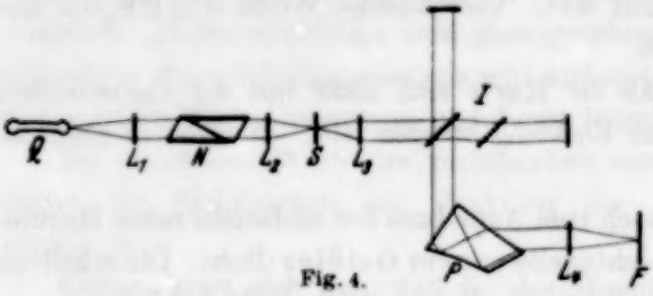

Fig. 4.

Aufnahmen sind gemacht worden mit polarisiertem Licht, dessen Polarisationsebene senkrecht und parallel zur Einfallsebene des Interferometers war, außerdem machten wir noch eine Aufnahme mit natürlichem Licht.

Die Schwärzungskurven für die Aufnahmen mit polarisiertem Licht wurden ebenfalls mit polarisiertem Licht aufgenommen.

Es zeigte sich nun, daß die Sichtbarkeitskurven, welche mit polarisiertem Licht erhalten waren, sich wohl durch die theoretische Formel von Michelson beschreiben lassen (die Kurve ist in Fig. 5 wiedergegeben, wo wieder die Sichtbarkeit als Funktion der Wegdifferenz aufgetragen ist); die mit natürlichem Licht erhaltene war, der früher gefundenen ähnlich.

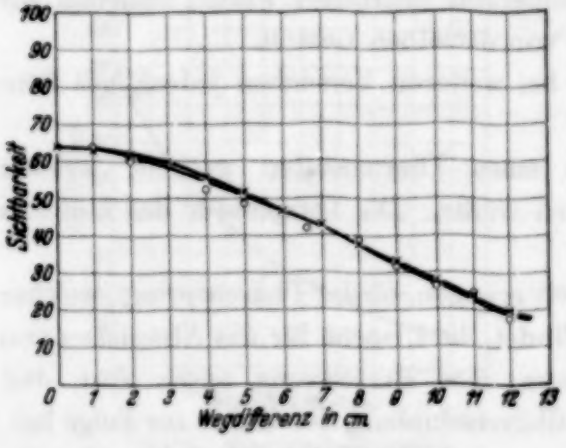

Fig. 5. o Experimentelle Kurve.
× Theoretische Kurve $V = 2^{-\frac{x^2}{9^2}}$

Die von Michelson mittels visueller Beobachtung erhaltenen Sichtbarkeitskurven sind also denjenigen, welche nach der photographischen Methode mit polarisiertem Licht erhalten werden, ähnlich.

Eine Erklärung der Diskrepanz können wir nicht geben. Es steht fest, daß Michelson nicht mit polarisiertem Licht gearbeitet hat. Die polarisierende Wirkung des Spektroskops, welche von Michelson benutzt worden ist, kann, wie unsere Untersuchung zeigt, nicht genügend polarisieren, um richtige Ergebnisse zu erwarten.

Wir wollen gern die Gelegenheit benutzen, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. L. S. Ornstein, unter dessen Leitung diese Untersuchung ausgeführt wurde, unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

Molekulare Lichtzerstreuung an binären Gemischen (nach Messungen von Wilhelm Müller).

Von **Richard Gans** und **H. A. Stuart** in Königsberg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1933.)

Nach einem kurzen Überblick über unsere heutigen theoretischen Kenntnisse vom Zusammenhang zwischen dem Depolarisationsgrade und der optischen Anisotropie von Mischungen werden die Messungen des Depolarisationsgrades an folgenden binären Gemischen mitgeteilt: Benzol—Hexan; Tetrachlorkohlenstoff-Benzol; Nitrobenzol-Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol—Hexan. Aus den Messungen am Gemisch CCl_4—C_6H_6, wo alle erforderlichen Daten bekannt sind, ergibt sich, daß entgegen der Behauptung von Rav die Anisotropie einer Mischung sich nicht nach der Mischungsregel berechnen läßt.

1. Einleitung und Theoretisches.

Ganz naiv fragt man sich, woher es kommt, daß der Depolarisationsgrad eines Körpers im dampfförmigen Zustand so sehr viel kleiner ist als im flüssigen Zustande. Ist doch dieser Depolarisationsgrad Δ bei Gasen und Dämpfen direkt ein Maß für die Anisotropie der Moleküle. So ist z. B. für flüssiges Benzol $\Delta = 0{,}45$, für dampfförmiges $\Delta_0 = 0{,}0445$. Für Schwefelkohlenstoff sind die analogen Zahlen 0,64 bzw. 0,115. So kommt man zu der Vermutung, in Flüssigkeiten könnten die Moleküle sich derart gruppieren, daß der Depolarisationsgrad vergrößert wird, und es taucht der Gedanke auf, die Moleküle etwa des flüssigen Benzols durch die Beimischung einer Substanz voneinander zu trennen, deren Depolarisationsgrad erstens gering ist, und die außerdem das Licht nur mit kleiner Intensität zerstreut, kurz gesagt, einer Substanz wie etwa Hexan ($\Delta = 0{,}10$), die zur Depolarisation des von der Mischung zerstreuten Lichtes nur wenig beitragen könne, um zu sehen, ob der Depolarisationsgrad der ersten Komponente mit wachsender Konzentration der optisch ziemlich indifferenten zweiten Komponente schnell abnimmt und sich dem des dampfförmigen Benzols nähert.

Eine genauere Überlegung zeigt allerdings, daß der Depolarisationsgrad bei größeren Dichten gar nicht ein Maß für die Anisotropie der Flüssigkeitselemente ist, sondern daß für einheitliche Stoffe

$$\frac{\Delta}{6 - 7\Delta} = \frac{1}{15}\frac{a}{b} \tag{1}$$

ist, wobei a als Maß für die Anisotropie bei gegebener absoluter Temperatur T und Dichte ϱ gelten kann[1]), sowie

$$b = \beta\,(\nu^2 - 1)^2 \tag{2}$$

ist (β Kompressibilität, ν Brechungsindex).

Hier kann aber a keineswegs von den äußeren Bedingungen (Dichte und Temperatur) unabhängig sein, denn die Anwendung von (1) und (2) auf Dämpfe, für die

$$\beta = \frac{M}{R}\frac{\varrho}{T}, \quad \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = C\varrho, \tag{3}$$

$$\frac{\Delta_0}{6 - 7\Delta_0} = \frac{1}{10}\frac{(g_2 - g_3)^2 + (g_3 - g_1)^2 + (g_1 - g_2)^2}{(g_1 + g_2 + g_3)^2} \tag{4}$$

gilt, wo die g die optischen Hauptpolarisierbarkeiten des Moleküls bedeuten, zeigt, daß für Dämpfe, für die der Ausdruck (4) von den äußeren Bedingungen unabhängig ist,

$$a\frac{T}{\varrho}\frac{1}{(\nu^2 + 2)^2}$$

dies auch sein muß.

Es liegt nun nahe, zu schließen, daß dieser Ausdruck vom Aggregatzustand unabhängig ist, d. h. daß

$$\frac{\delta^2}{5} = \frac{\Delta}{6 - 7\Delta}\frac{R}{M}\beta T\varrho$$

denselben Wert für die Flüssigkeit wie für den Dampf hat, für den dieser Ausdruck in

$$\frac{\delta_0^2}{5} = \frac{\Delta_0}{6 - 7\Delta_0}$$

übergeht. [Wir haben hier die Bezeichnungsweise Cabannes'[2]) eingeführt.] Die Messungsergebnisse zeigen, daß das zwar nicht quantitativ der Fall ist, denn es gilt z. B. für

	$\frac{\delta^2}{5}\cdot 10^3$	$\frac{\delta_0^2}{5}\cdot 10^3$
Benzol	3,86	7,83
Schwefelkohlenstoff	0,151	0,221

[1]) Das folgt aus R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 368, 1923, Gleichung (57), in der nur die Bezeichnungen etwas anders gewählt sind.

[2]) J. Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière, Paris 1929, S. 250.

daß aber immerhin δ^2 viel weniger[1]) vom Aggregatzustand abhängt als Δ, und Rao[2]) hat aus seinen Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit von Δ den Schluß gezogen, daß δ^2 für Flüssigkeiten sich mit zunehmender Temperatur dem für den Dampfzustand gültigen Wert δ_0^2 immer mehr nähert, um ihn bereits einige Zehnergrade unterhalb der kritischen Temperatur zu erreichen, d. h. daß bereits einige Zehnergrade unter der kritischen Temperatur die Moleküle der Flüssigkeit freie Beweglichkeit bekommen und sich in ihren räumlichen Orientierungen vollkommen ungeordnet einstellen wie Dampfmoleküle[3]).

Damit ist erklärt, daß der Depolarisationsgrad im flüssigen Zustande so sehr viel größer ist als für den Dampf. Zum größten Teil liegt es eben daran, daß man Dichte und Temperatur berücksichtigen muß, um auf die Anisotropie einen Schluß zu ziehen. Die dann noch übrigbleibende Abweichung zwischen der Anisotropie der Moleküle und der der Flüssigkeitsteilchen bedeutet eine wirkliche Gruppenbildung der Moleküle im flüssigen Zustande, die erst wenige Grade unterhalb der kritischen Temperatur, aber noch im flüssigen Zustande zerstört wird. Das Auftreten solcher Gruppen in Flüssigkeiten ist bereits von Stewart[4]) auf Grund von Röntgenuntersuchungen vermutet worden. Daß sie tatsächlich in der Nähe der kritischen Temperatur verschwinden, hat neuerdings Noll[5]) für den Fall des Äthyläthers durch Röntgeninterferenzen nachweisen können.

Trotzdem bleibt es von Interesse, den Depolarisationsgrad binärer Flüssigkeitsgemische zu studieren, weil — je nach dem Flüssigkeitspaar — qualitativ ganz verschiedene Verhalten beobachtet werden, und die Frage aufzuwerfen, woher diese Verschiedenheiten kommen können. Ferner kann man aus Δ die Anisotropie a der Volumenelemente des Gemisches nach (1) berechnen, wenn man alle dazu nötigen Daten kennt. Nur ist zu berücksichtigen, daß die Größe b in Gleichung (1), die für einheitliche Flüssigkeiten durch (2) gegeben ist, für Gemische die Form annimmt[6])

$$b = \beta\left(\varrho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\right)_{c_1}^2 + \frac{M_1(1-c_1)}{RT\varrho\dfrac{\mathrm{d}\ln p_1}{\mathrm{d}c_1}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c_1}\right)_\varrho^2. \tag{5}$$

[1]) Bei manchen Stoffen ist es in etwas stärkerem Maße der Fall als in den oben angeführten Beispielen (siehe Cabannes, l. c. S. 251).

[2]) S. Ramachandra Rao, Indian Journ. of Phys. **2**, 7, 1927.

[3]) Siehe H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. Phys. **83**, 461, 1933.

[4]) G. W. Stewart, vgl. etwa Rev. mod. Phys. **2**, 116, 1930.

[5]) F. H. W. Noll, Phys. Rev. **42**, 336, 1932.

[6]) Vgl. z. B. R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 372, 1923, Formel (69) und (70).

Hier bedeutet $c_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$ die Gewichtskonzentration der ersten Komponente, M_1 ihr Molekulargewicht im Dampfzustand, p_1 ihren Partialdruck. Die partiellen Ableitungen der optischen D. K. $\varepsilon = \nu^2$ nach der Dichte und nach der Konzentration berechnen sich aus der für Gemische gültigen Lorentz-Lorenzschen Formel

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = (A_1 c_1 + A_2 (1 - c_1))\, \varrho. \tag{6}$$

Doch scheint es richtiger zu sein, die Resultate noch durch $\frac{\varepsilon + 2}{3}$ zu dividieren[1]), wenn man auch zugeben muß, daß hier noch eine Lücke in der theoretischen Behandlung vorhanden ist[2]). Die Unterdrückung des genannten Faktors bedeutet folgendes: Berechnet man $\partial\varepsilon/\partial\varrho$ und $\partial\varepsilon/\partial c_1$ direkt aus (6), so ergibt sich die Änderung der D. K., wenn alle Volumenelemente dieselbe Änderung der Dichte bzw. Konzentration erfahren. Was man braucht, ist aber die mittlere quadratische Schwankung von ε, wenn sich in einzelnen kleinen Gebieten ϱ und c_1 ändern, dagegen in größeren Abständen die normalen Werte vorhanden sind.

Der physikalische Inhalt der Beziehung (5) ist der, daß in einer Flüssigkeit mikroskopische optische Schlieren spontan entstehen können. Bei einer Mischung sind zwei Anlässe für solche Schlieren vorhanden, erstens Dichteschwankungen, denen der erste Term in (5) Rechnung trägt und die um so größer sind, je leichter sich die Flüssigkeit komprimieren läßt, zweitens Konzentrationsschwankungen, deren Einfluß durch den zweiten Term dargestellt wird. Diese sind besonders kräftig, wenn zu ihrer Erzeugung ein geringer Arbeitsaufwand nötig ist. Starke Opaleszenz wird man also bei Gemischen erwarten müssen, wenn β sehr groß, d. h. $\partial p/\partial v$ klein ist (kritischer Punkt), oder auch, wenn für den einen Partialdruck

$$\frac{1}{1 - c_1} \frac{d \ln p_1}{d c_1}$$

sehr klein wird.

Bei Kenntnis aller für die Berechnung von b nötigen Konstanten kann man die Anisotropie a nach (1) als Funktion der Konzentration ermitteln, wie z. B. bei C_6H_6—CCl_4-Gemischen; außerdem kann man dann die Behauptung Ravs[3]) prüfen, daß $a = a_1 n_1 + a_2 n_2$ ist, wo n_1 und n_2 die Anzahl

[1]) Siehe z. B. M. Didlaukis, Ann. d. Phys. (5) **5**, 231, 1930.
[2]) G. Placzek, Phys. ZS. **31**, 1052, 1930.
[3]) J. C. Kamesvara Rav, Proc. Ind. Assoc. for the Cultivation of Sc. **9**, 19, 1924; Phys. Rev. **22**, 78, 1923.

Mole der beiden Komponenten in der Volumeneinheit bedeuten. Der Ableitung dieser Beziehung kann man nicht den Wert eines Beweises zusprechen, da Rav molekular rechnet, wie es bei Gasen und Dämpfen erlaubt ist, und das Ergebnis einfach auf Flüssigkeiten anwenden zu können glaubt.

2. Einfluß des Raman-Effektes.

Der Einfluß des Raman-Effektes auf den Depolarisationsgrad läßt sich bei Flüssigkeiten leider nicht sicher übersehen. Der Beitrag der Raman-Schwingungslinien ist wohl zu vernachlässigen, da ihre Intensität nur einige Prozente der Gesamtstrahlung ausmacht, und da der Polarisationsgrad der Raman-Schwingungslinien ähnlich dem der reinen Tyndall-Strahlung, die vielfach auch als Rayleigh-Linie bezeichnet wird, ist. Dagegen sind die Rotationsramanlinien von merklichem Einfluß auf den Depolarisationsgrad. Bei Flüssigkeiten hat Venkatesvaran[1]) diesen Einfluß der Rotationslinien empirisch bestimmt, indem er die Streustrahlung mit einem hoch auflösenden Spektralapparate einmal bei weitem und einmal bei engem Spalte gemessen hat. Wir geben in Tabelle 1 einige Beispiele der von ihm ermittelten Depolatisationsgrade wieder. Auch bei Gasen besteht diese Abhängigkeit des Depolarisationsgrades von der Spaltbreite, wie sich mit Hilfe der von Cabannes und Rocard[2]) bzw. von Bhagavantam[3]) angegebenen Formeln leicht ausrechnen läßt. Als Beispiel geben wir für O_2 die für engen bzw. weiten Spalt berechneten Depolarisationsgrade an: $\Delta_{\text{Rayleigh}} = 0{,}0084$ und $\Delta_{\text{Ges.}} = 0{,}03$[4]). Es erhebt sich also die Frage, unter welchen Versuchsbedingungen man den „richtigen" Depolarisationsgrad mißt, wie er in die obigen Formeln für die optische Anisotropie und in die von Gans[5]) angegebene schwankungstheoretische Beziehung zwischen der Kerr-Konstante und dem Depolarisationsgrade eingeht. Bei Gasen ist heute theoretisch alles geklärt. Wir wissen nämlich, daß die ursprüngliche Theorie der Lichtzerstreuung, die die Moleküle als im Raume ruhend ansah, denselben Zusammenhang zwischen dem Depolarisationsgrade Δ und den Hauptpolarisierbarkeiten ergibt, wie ihn die neue die Rotation mitberücksichtigende Theorie für den Depolarisationsgrad der Rayleigh-Linie

[1]) N. Venkatesvaran, Phil. Mag. **14**, 358, 1932.

[2]) I. Cabannes u. I. Rocard, Journ. de phys. et le Radium **10**, 52, 1929.

[3]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **6**, 19, 1931.

[4]) $\Delta_{\text{Ges.}}$ bedeutet den Depolarisationsgrad der Rayleigh-Linie einschließlich der Rotationslinien.

[5]) R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 353, 1923.

einschließlich der Rotationslinien findet[1]). Bei Gasen ist also der „richtige" Depolarisationsgrad der mit weitem Spalte, also auch der mit weißem Lichte gemessene. Wie weit das bei Flüssigkeiten noch zutrifft, ist vorläufig eine offene Frage.

Tabelle 1.

Stoff	Δ	
	Weiter Spalt	Enger Spalt
CS_2	0,64	0,56
C_6H_6	0,425	0,33
$C_6H_5 \cdot CH_3$	0,45	0,37
CCl_4	0,06	0,05

3. *Versuchsanordnung.*

Die Reinigung und Mischung der Substanzen erforderte besondere Sorgfalt. Da die einmal von Staub befreite Flüssigkeit nicht mehr mit Luft in Berührung kommen darf, müssen die beiden Komponenten in ein und

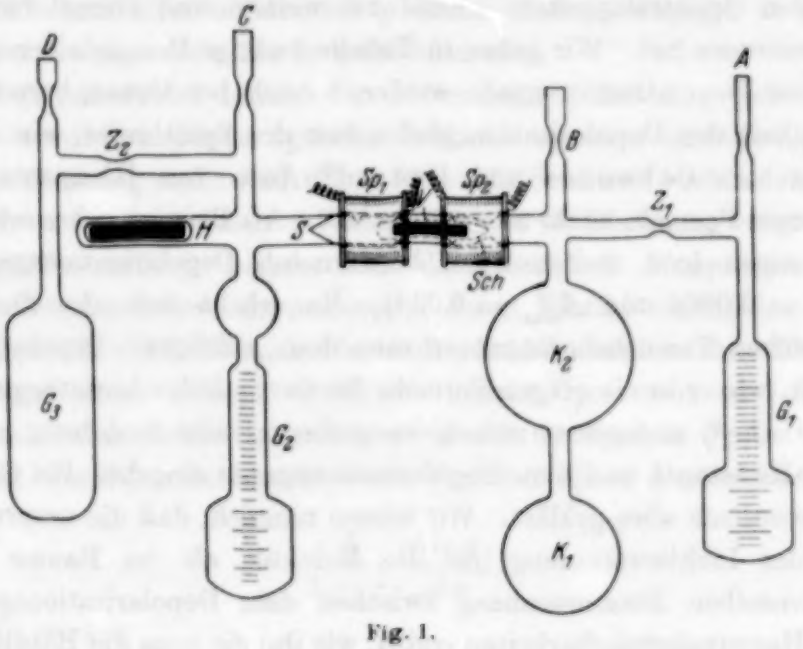

Fig. 1.

derselben Vakuumapparatur getrennt gereinigt und gemischt werden. Dabei hat sich folgende Anordnung gut bewährt: Der Glasapparat besteht aus zwei Teilen, die zunächst durch eine eingeschmolzene Spitze S sicher voneinander getrennt sind und die bei B und C an die Pumpe angeschlossen sind (vgl. Fig. 1). Durch wiederholtes Destillieren der einen Flüssigkeits-

[1]) Vgl. z. B. M. Born, Lehrb. d. elektromagnetischen Lichttheorie. Berlin 1933, oder J. Weiler, Phys. ZS. **33**, 489, 1932.

komponente A von G_1 nach K_1 bzw. der Komponente B von G_3 nach G_2 und Rückspülen werden die Gefäße K_1 und G_2 staubfrei gemacht. Dann wird aus dem kalibrierten Gefäß G_1 eine meßbare Menge der Komponente A in das eigentliche Untersuchungsgefäß K_1 destilliert und G_1 abgeschmolzen. Auf der anderen Seite wird die zweite Komponente B in das Gefäß G_2 hineindestilliert und G_3 sowie die Zuleitungen zur Pumpe abgeschmolzen. Durch Kippen des Apparates wird dann die Spitze S mit Hilfe des eingeschmolzenen Eisenstückchens H zertrümmert. Die beiden Apparathälften sind dann nur noch durch das sorgfältig eingeschliffene ungefettete Glasventil *Sch* getrennt, das einen in Glas eingeschmolzenen Eisenkern enthält und so elektromagnetisch geöffnet und geschlossen werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, die Komponente B schrittweise nach K_1 hinüberzudestillieren und so jede gewünschte Konzentration von 0 bis etwa 60% der Komponente B zu erhalten. Um die höheren Konzentrationen zu bekommen, wird der ganze Vorgang mit vertauschten Komponenten wiederholt, so daß sich die Messungen in dem mittleren Bereich von 40 bis 60% überdecken. Das ist gleichzeitig eine Kontrolle für das sichere Funktionieren der Schliffe.

Die optische Versuchsanordnung war die übliche[1]). Um die in der Meßkugel K_1 befindliche Mischung mit parallelem Lichte beleuchten zu können, wurde die Kugel in einen innen matt geschwärzten kreuzförmigen Kasten, der eine Flüssigkeit vom gleichen Brechungsindex enthielt, eingesenkt. Der Depolarisationsgrad des molekular gestreuten Lichtes wurde in bekannter Weise mit Hilfe eines König-Martenssehen Polarisationsphotometers (doppelbrechendes achromatisiertes Prisma, drehbarer Nicol und Lupe) gemessen.

Fehlerquellen. Die wesentlichen Fehlerquellen sind Fluoreszenz- und Raman-Strahlung. Der Einfluß der Raman-Strahlung ist schon in Abschnitt 2 diskutiert worden. Ob eine möglicherweise vorhandene Fluoreszenzstrahlung den Depolarisationsgrad merklich fälscht, läßt sich qualitativ durch Farbfilter entscheiden. Schaltet man z. B. primär und sekundär gleiche Filter, etwa Grünfilter ein, so wird das Primärlicht viel weniger Fluoreszenz erregen, und eventuell noch vorhandene langwelligere Fluoreszenzstrahlung wird durch das zweite Filter absorbiert. Die Versuchsbedingungen sind also definierter. Da die mit und ohne Filter gemessenen Depolarisationsgrade sich als gleich erwiesen, können wir den Einfluß der Fluoreszenz vernachlässigen.

[1]) R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 386, 1923; vgl. auch R. Gans, Handb. d. Exp.-Phys. Bd. **19**, S. 380, 1928.

Untersucht wurden Mischungen von Nitrobenzol in Hexan und Tetrachlorkohlenstoff, sowie die Mischungen Hexan—Benzol und Tetrachlorkohlenstoff—Benzol.

Nitrobenzol wurde nach dem von Hehlgans[1]) angegebenen Verfahren wie folgt gereinigt. Reinstes Nitrobenzol von Kahlbaum wurde fraktioniert umkristalliert, mit $CaCl_2$ getrocknet, mehrere Stunden mit ausgeglühtem Aluminiumoxyd auf 60^0 erwärmt, abdestilliert und einer elektrolytischen Reinigung unterworfen. Der spezifische Widerstand des so gereinigten Nitrobenzols betrug nur noch einige 10^9 Ohm cm.

Hexan von Schuchardt wurde mit einer mehrfach erneuerten Mischung aus Schwefelsäuremonohydrat und konzentrierter Schwefelsäure, ferner mit H_2O, KOH und nochmals H_2O geschüttelt, mehrere Wochen über $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum abdestilliert.

Benzol und Tetrachlorkohlenstoff waren reinste Analysenpräparate von Kahlbaum und wurden nicht weiter gereinigt.

4. Versuchsergebnisse.

Im folgenden sollen die Meßresultate tabellarisch und graphisch wiedergegeben werden. k bedeutet dabei den Molenbruch der in den Überschriften zuerst angegebenen Komponenten.

1. Benzol—Hexan. Die im hiesigen Institut angestellten Messungen geben einen merklich anderen Verlauf von Δ (siehe Fig. 2 und Tabelle 2) als die Beobachtungen von Martin und Lehrman[2]) (siehe die gestrichelte

Tabelle 2a. 1. Meßreihe.

k	$\Delta \cdot 10^2$	k	$\Delta \cdot 10^2$
0,000	10,0	0,702	36,1
0,082	12,0	0,820	38,6
0,186	14,7	0,878	42,1
0,313	18,2	0,952	43,9
0,450	21,7	1,000	45,0
0,614	25,8		

Tabelle 2b. 2. Meßreihe.

k	$\Delta \cdot 10^2$	k	$\Delta \cdot 10^2$
0,000	10,0	0,629	24,8
0,099	11,8	0,635	30,7
0,194	13,9	0,727	34,7
0,317	17,9	0,837	39,0
0,509	21,8	0,918	43,7
0,538	28,1	1,000	45,0

Kurve in Fig. 2). Deshalb wurde eine zweite Meßreihe mit völlig neu geeichter Apparatur durchgeführt, die aber von der ersten kaum abweicht.

[1]) F. Hehlgans, ZS. f. techn. Phys. **10**, 634, 1929.
[2]) W. H. Martin, u. S. Lehrmann, Journ. phys. chem. **26**, 75, 1922.

2. Tetrachlorkohlenstoff—Benzol. Tabelle 3 stellt in Wirklichkeit zwei voneinander ganz unabhängige Meßreihen dar. In Fig. 3 ist Δ als Funktion von k dargestellt.

Tabelle 3.

k	$\Delta \cdot 10^2$	k	$\Delta \cdot 10^2$	k	$\Delta \cdot 10^2$
0,000	45,0	0,402	29,3	0,763	17,5
0,050	42,2	0,472	27,5	0,847	16,5
0,126	38,9	0,496	25,6	0,929	10,3
0,166	33,5	0,520	25,4	1,000	6,0
0,232	31,7	0,640	24,8		
0,342	29,5	0,714	22,4		

Für dieses Stoffpaar läßt sich die Größe b nach (5) berechnen, so daß wir in der Lage sind, die Anisotropie a aus (1) in ihrer Abhängigkeit von

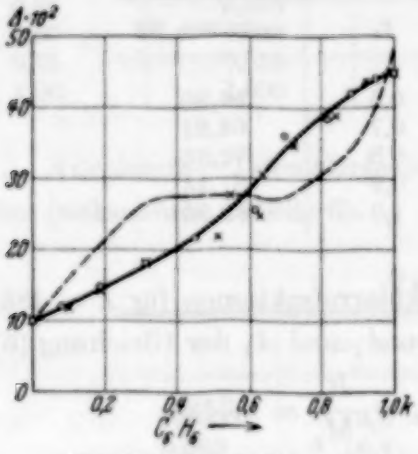

Fig. 2. Benzol–Hexan.

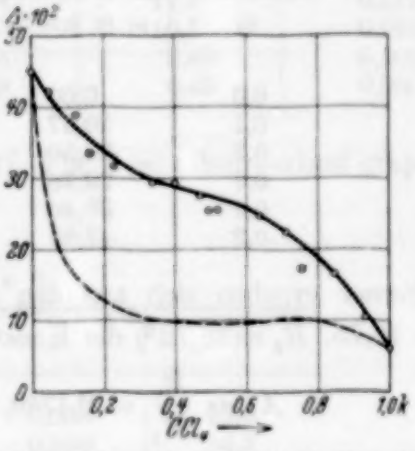

Fig. 3. Tetrachlorkohlenstoff–Benzol.

der Konzentration zu ermitteln. Das einzige, was uns fehlt, ist die Kompressibilität in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration, doch wird man wohl kaum einen ernsten Fehler begehen, wenn man sie nach der Mischungsregel auf Grund der jeweiligen Molenbruchkonzentrationen berechnet. Als Temperatur legen wir 20° zugrunde.

β ergibt sich demgemäß aus

$$\beta_1 = 105{,}8 \cdot 10^{-6}\ 1/\text{Atm.};\quad \beta_2 = 95{,}4 \cdot 10^{-6}\ 1/\text{Atm.}^{1}).$$

Die Dichten finden sich bei Landolt-Börnstein[2]), sie sind auf 20° reduziert worden. Die Dampfspannungen p des Gemisches entnahmen wir Messungen

[1]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., II. Erg. Bd., S. 42.
[2]) Landolt-Börnstein, II. Erg. Bd., S. 1000 nach Williams u. Krchma.

von Alfred Schulze[1]). Daraus berechnet sich der Partialdruck p_1 des CCl_4 mittels der Gleichung

$$p_1 + p_2 = p \tag{7}$$

sowie der aus der Thermodynamik sich ergebenden Beziehung

$$k_1 \frac{dp_1}{p_1} + k_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0, \tag{8}$$

wo $k_1 + k_2 = 1$ ist. Nimmt man zu dieser Gleichung die aus (7) folgende

$$dp_1 + dp_2 = dp \tag{7'}$$

hinzu, so ergibt sich für p_1 eine Differentialgleichung, die es erlaubt, diese Funktion von k_1 zu berechnen, wenn man $p = p(k_1)$ kennt und die Grenzbedingung $p_1 = 0$ für $k_1 = 0$ berücksichtigt. Auf diese Weise folgt durch numerische Integration nach dem Runge-Kuttaschen Verfahren:

Tabelle 4.

k_1	p_1 in mm Hg	k_1	p_1 in mm Hg
0,0	0,00	0,6	56,86
0,1	10,57	0,7	64,81
0,2	20,50	0,8	72,66
0,3	29,76	0,9	81,14
0,4	38,40	1,0	89,90
0,5	47,62		

Ferner ergeben sich aus den Molekularrefraktionen für $\lambda = 486\ m\mu$ $R_1 = 26{,}75$, $R_2 = 26{,}72$[2]) die Konstanten A_1 und A_2 der Gleichung (6) als

$$A_1 = \frac{R_1}{M_1} = 0{,}1740, \quad A_2 = \frac{R_2}{M_2} = 0{,}3423.$$

Nimmt man nun mit Rav an, daß a sich nach der Mischungsregel auf Grund der Molenbrüche pro Volumeneinheit berechnet, und daß die A-Werte für die reinen Flüssigkeiten bekannt sind ($A_1 = 0{,}06$, $A_2 = 0{,}45$), so kann man A für jede Konzentration berechnen. Das haben wir getan (siehe Tabelle 5 letzte Spalte) und die Kurve in Fig. 3 gestrichelt eingezeichnet. Man sieht, daß sie auch nicht annähernd den Beobachtungen entspricht. Wir müssen daraus schließen, daß die in Wirklichkeit nicht bewiesene

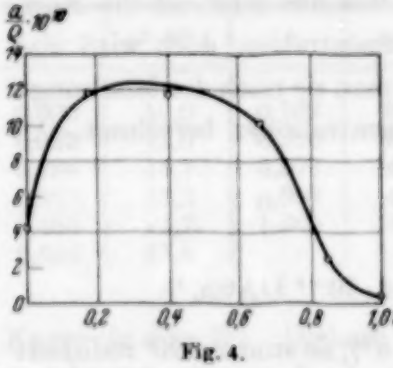

Fig. 4.

[1]) A. Schulze, ZS. f. phys. Chem. **86**, 320, 1914. Herr Schulze hat nicht bemerkt, daß man die Partialdrucke auf Grund der Thermodynamik aus der Konzentrationskurve der Dampfspannung des Gemisches berechnen kann.

[2]) Landolt-Börnstein, II. Erg. Bd., S. 821.

Behauptung Ravs über die Konzentrationsabhängigkeit der Anisotropie wenigstens bei diesem Lösungspaar nicht zutrifft.

Umgekehrt können wir aus den gemessenen Δ-Werten und den berechneten b-Werten die Anisotropie a sowie a/ϱ (ϱ Dichte) ermitteln. Wir geben sie in Tabelle 5 und stellen in Fig. 4 a/ϱ als Funktion der Gewichtskonzentration c_1 des CCl_4 dar. Dabei ergibt sich keineswegs eine lineare Funktion, wie Rav es meint, und wie er es für die Gemische Toluol—Essigsäure sowie Methylalkohol—Schwefelkohlenstoff (l. c.) nachgewiesen hat.

Tabelle 5.

k	c_1	$a \cdot 10^{10}$	$\frac{a}{\varrho} 10^{10}$	Δ „theor."
0,00	0,000	3,70	4,21	0,450
0,10	0,180	11,31	11,8	0,175
0,25	0,396	12,54	11,7	0,117
0,50	0,663	12,60	10,1	0,095
0,75	0,855	3,55	2,49	0,106
1,00	1,000	0,69	0,43	0,060

3. Nitrobenzol—Tetrachlorkohlenstoff. Fig. 5 gibt den Verlauf graphisch wieder (siehe auch Tabelle 6).

Tabelle 6.

k	$\Delta \cdot 10^2$	k	$\Delta \cdot 10^2$
0,000	6,0	0,508	29,7
0,063	16,4	0,556	34,6
0,233	22,6	0,580	40,0
0,415	28,7	0,736	49,8
0,423	26,8	0,806	54,8
0,435	30,4	0,891	57,7
0,503	34,7	1,000	65,2

4. Nitrobenzol—Hexan. In Wahrheit stellt Tabelle 7 mehrere Meßreihen dar, deren Kurvenverlauf Fig. 6 aufzeigt.

Tabelle 7.

k	$\Delta \cdot 10^2$	k	$\Delta \cdot 10^2$	k	$\Delta \cdot 10^2$	k	$\Delta \cdot 10^2$
0,000	10,0	0,408	2,3	0,555	6,3	0,696	23,7
0,070	7,3	0,408	2,3	0,570	5,2	0,849	44,5
0,166	6,3	0,431	2,3	0,572	6,5	0,910	59,0
0,237	5,2	0,447	2,9	0,574	6,5	1,000	65,2
0,350	3,1	0,488	2,6	0,592	10,1		

Der Depolarisationsgrad nimmt also beim Hinzufügen von Hexan zum Nitrobenzol stark ab und erreicht ein Minimum, das wesentlich tiefer liegt

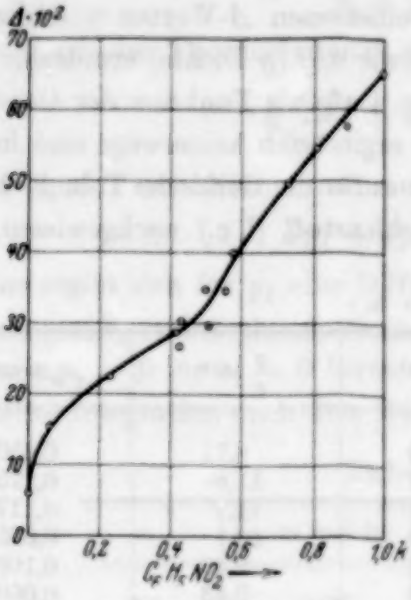

Fig. 5. Nitrobenzol—Tetrachlorkohlenstoff.

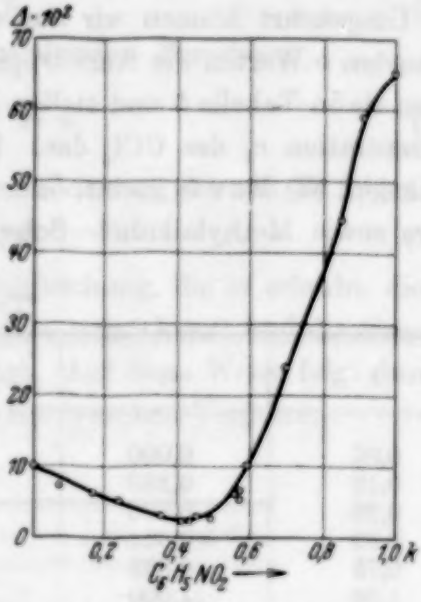

Fig. 6. Nitrobenzol—Hexan.

als der für reines Hexan gültige Wert. Ebenso verhält sich qualitativ die Größe $15\,\frac{\Delta}{6-7\Delta}$, die nach (1) gleich a/b ist. Es fragt sich, ob der äußerst kleine Wert, der bei dem Gemisch $k_1 = 0{,}4$ auftritt, sich durch sehr kleine

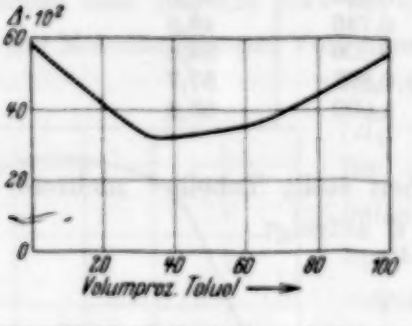

Fig. 7. Toluol—Essigsäure.

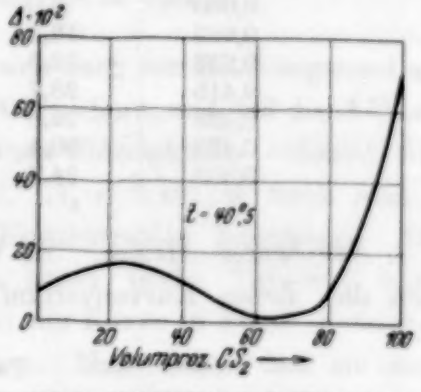

Fig. 8. Methylalkohol—Schwefelkohlenstoff.

Anisotropie erklärt, d. h. ob für dieses Gemisch eine fast isotrop wirkende Gruppierung der Moleküle charakteristisch ist, oder ob sich die Erscheinung durch einen besonders großen Wert von b erklärt. Das wäre verständlich,

wenn der Ausdruck $\frac{1}{1-c_1}\frac{\mathrm{d}\ln p_1}{\mathrm{d}c_1}$ für diese Konzentration ein Minimum hätte[1]).

Das hier untersuchte Gemisch steht bezüglich des Extremwertes der Depolarisation für eine bestimmte Konzentration nicht vereinzelt da. Rav hat gezeigt[2]), daß etwas Ähnliches auch bei Toluol—Essigsäure-Gemischen sowie bei Methylalkohol—Schwefelkohlenstoff-Gemischen vor sich geht. Bei Aceton—Schwefelkohlenstoff-Gemischen tritt sogar ein Maximum und ein Minimum auf. Wir reproduzieren diese Kurven, weil die Veröffentlichungen zum Teil wenig zugänglich sind (Fig. 7, 8, 9).

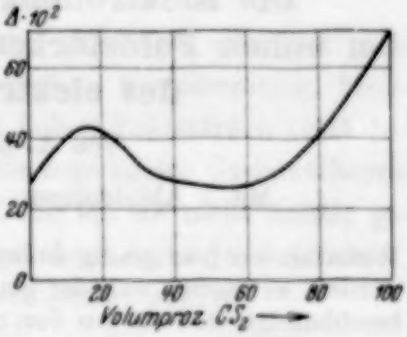

Fig. 9. Aceton—Schwefelkohlenstoff.

Bei diesen Stoffpaaren, bei denen die Verhältnisse infolge von Assoziation ganz besonders kompliziert liegen, bestätigt Rav überraschenderweise darüber hinaus noch die von ihm aufgestellte Behauptung, daß die Anisotropie a sich nach der Mischungsregel auf Grund der Molenkonzentration pro Volumeneinheit berechnen läßt. Allerdings führt er bei der Berechnung von $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\right)^2$ und $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)^2$ noch den Faktor $\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$ mit, der für die Schwankungen, um die es sich handelt, sicherlich falsch sein wird.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, 18. Oktober 1933.

---

[1]) Der reziproke Wert dieses Ausdrucks wird für $c_1 = 0$ Null, weil dort $p_1 = 0$ ist, und ebenfalls verschwindet er im allgemeinen für $c_1 = 1$. Dazwischen muß also ein Maximum liegen. Ist dieses so groß, daß es neben dem ersten Summanden in (5) deutlich zur Geltung kommt, so beobachtet man ein Minimum des Depolarisationsgrades.

[2]) J. C. Kamesvara Rav, Proc. Ind. Assoc. **9**, 19, 1924; Phys. Rev. **22**, 78, 1923.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Elektronengeschwindigkeit in Isolatoren bei hohen Feldstärken und ihre Beziehung zur Theorie des elektrischen Durchschlages.

Von **A. Güntherschulze** in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1933.)

Wenn an ein hochgradig isolierendes Material hinreichende Feldstärken gelegt werden, so werden von der Kathode her eingeführte Elektronen in ihm soweit beschleunigt, daß sie aus ihm mit Geschwindigkeiten von 20 bis 30 e-Volt austreten. Diese große Elektronenbeschleunigung, die die Ursache des elektrischen Durchschlages von Isolatoren ist und sich dabei in außerordentlich kurzen Zeiten abspielt, besteht in folgenden drei Fällen als Dauerzustand: 1. Bei der kathodenfallfreien Glimmentladung, die entsteht, wenn als Kathode eine äußerst dünne Schicht eines Isolators auf Halbleiterunterlage verwendet wird. 2. Bei den elektrolytischen Ventilmetallen, wo sie in der Sperrichtung das Fluoreszenzleuchten in der Oxydschicht und in der Flußrichtung die von der der gewöhnlichen Elektrolyse vollkommen abweichende Art der Ionenabscheidung hervorruft. 3. Bei den Ozelit- und Silitwiderständen, wo sie die starke trägheitsfreie Abnahme des Widerstandes dieser Materialien mit steigender Spannung verursacht.

v. Hippel[1]) hat auf Grund sehr interessanter Durchschlagsversuche an Alkalihalogenidkristallen eine Theorie des elektrischen Durchschlages fester Körper aufgestellt, wonach in den Kristall eingebrachte fremde Elektronen innerhalb bestimmter Kristallrichtungen zu strömen vermögen. Bei dieser Strömung gilt für geringere Stromstärken das Ohmsche Gesetz, weil die durch das Feld beschleunigten Elektronen in Wechselwirkung mit den Elektronensystemen des Moleküls ihre Energie gemäß einer Elektronenanregungsfunktion bei jedem Stoß wieder abgeben. Diese Anregungsfunktion hat ein scharfes Maximum. Oberhalb dieses Maximums wird die Energieabgabe gering und die Elektronen können immer weiter beschleunigt werden, bis sie durch Stoß zu ionisieren vermögen. Die Feldstärke, bei der die Elektronen zwischen zwei Stößen so viel Energie aufzunehmen vermögen, daß sie das Anregungsmaximum überschreiten, trennt das Gebiet des Ohmschen Gesetzes vom Beschleunigungsgebiet. v. Hippel vermochte auf Grund dieses Postulates aus seinen Versuchen abzuleiten,

[1]) A. v. Hippel, ZS. f. Elektrochem. **39**, 506. 1933.

daß etwa die anderthalbfache Reststrahlenenergie zwischen zwei Gitterionen aus dem Außenfeld übernommen werden muß, wenn wirksame Stoßionisation eintreten soll.

Schnelle Elektronen irgendwie unmittelbar zu beobachten, gestatteten seine Versuche nicht. Die Elektronengeschwindigkeiten sind theoretisch abgeleitet.

Nun habe ich bereits vor 19 und 11 Jahren auf einem scheinbar ganz anderen Gebiet, nämlich dem der elektrolytischen Ventilwirkung, beobachtet, daß Elektronen in Isolatoren bei sehr hohen Feldstärken stark beschleunigt werden. Da ich damals aber noch die sogenannte Gashauttheorie der elektrolytischen Ventilwirkung vertrat, habe ich sie nicht richtig gedeutet, sondern als Stütze dieser Theorie angesehen, da es ja einleuchtet, daß die Elektronen in einer Gasentladung beschleunigt werden.

Nachdem es nun kürzlich Herrn Fricke und mir gelungen ist, Elektronen, die mit Geschwindigkeiten von 20 bis 30 e-Volt aus sehr dünnen, hochisolierenden Schichten in den Raum austreten, unmittelbar zu beobachten, möchte ich zunächst diese Versuche hier nochmals ganz kurz zusammenfassen und sie weiter mit den Erscheinungen der elektrolytischen Ventilwirkung und der Spannungsabhängigkeit des Widerstandes von Ozelit und Silit zu einem einheitlichen Ganzen verknüpfen.

1. Die Glimmentladung.

Wird auf die Oberfläche einer als Kathode dienenden Scheibe eines Materials mittlerer Leitfähigkeit, wie z. B. Graphit oder Aquadak, ein sehr feines Pulver eines hochisolierenden Materials, wie z. B. Al_2O_3 oder MgO, dünn aufgerieben und dieser Kathode eine beliebige Metallanode in einem Gas von beispielsweise 0,01 Tor gegenübergestellt, so zeigt sich beim Einschalten, daß das Gas über der Kathode so stark ionisiert wird, daß eine kräftige Glimmentladung entsteht, ohne daß irgendein meßbarer Kathodenfall vorhanden und irgendein Hittorfscher Dunkelraum zu sehen ist. Beträgt bei dem angegebenen Gasdruck der Abstand der Anode von der Kathode etwa 10 cm, so reicht die Glimmhaut bis zur Anode. Ein Anodenfall ist ebenfalls nicht vorhanden und es ist durch Sondenmessungen keinerlei Spannung zwischen Kathodenoberfläche und Anode festzustellen.

Spannung wird lediglich im Graphit und vor allem in der äußerst dünnen, auf die Oberfläche aufgeriebenen, durchaus nicht lückenlosen Isolierschicht verbraucht. Bei einer Stromstärke von 3 mA ist der Spannungsverlust im Graphit zu vernachlässigen. Es bleiben dann 50 Volt

Spannungsverlust in der Isolierschicht, die zum Betrieb der gesamten Gasentladung ausreichen. Bei 100 mA ist die erforderliche Gesamtspannung auf 100 Volt gestiegen. Da die kräftige Ionisation des Gases bis unmittelbar an die Oberfläche der Kathode heranreicht, müssen die Elektronen mit Geschwindigkeiten aus der Oberfläche austreten, die sie dazu befähigen, also mit 20 bis 30 e-Volt, während 50 Volt im Isolator insgesamt zur Verfügung stehen. Die Elektronen verlieren also beim Durchströmen der Oberflächenschicht nur knapp die Hälfte der zur Verfügung gestellten Energie.

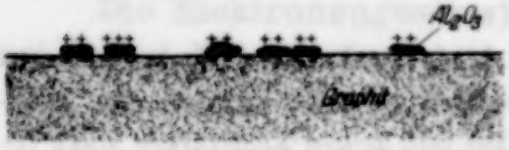

Fig. 1.

Den Mechanismus dieser Strömung hat man sich folgendermaßen vorzustellen. Fig. 1 gibt das Schema der Kathodenoberfläche. Auf dem Graphit sitzen einige schematisch gezeichnete Al_2O_3-Stückchen äußerst geringer Dicke. Wird jetzt an die Gasstrecke Spannung gelegt, so entsteht in ihr zunächst mit Hilfe der stets vorhandenen Ionen eine Townsend-Entladung. Die positiven Ionen wandern zur Kathode. Treffen sie dort auf Graphit, so werden sie alsbald durch die entgegenkommenden Elektronen neutralisiert. Treffen sie dagegen auf ein Al_2O_3-Körnchen, so werden sie nicht neutralisiert, weil das Körnchen hochgradig isoliert. Sie bleiben als positive Ladung auf seiner Oberfläche. Dies zieht eine Elektronenladung auf die Unterfläche. Es entsteht im Al_2O_3 ein Feld. Ist dieses Feld so groß geworden, daß, um mit v. Hippel zu reden, die anderthalbfache Reststrahlenenergie zwischen zwei Gitterionen übernommen werden kann, so werden die Elektronen beschleunigt und sie stoßen aus der Oberfläche heraus, wenn die Energie, die sie aufgenommen haben, größer ist, als die Ablösearbeit.

Infolgedessen neutralisieren sie in diesem Falle die auf der Oberfläche sitzenden positiven Ionen nicht, sondern fliegen in den Gasraum. Die Aufladung der Oberfläche und damit die Feldstärke in den Isolierstücken steigen weiter. Die Elektronengeschwindigkeit wird schließlich so groß, daß die Elektronen im Gas zu ionisieren vermögen. Dadurch wird die Stromstärke noch viel schneller in die Höhe getrieben, bis die Spannung zwischen der Zuführung zur Graphitkathode und der Anode, die beim Einschalten gleich der Betriebsspannung war, durch den Spannungsverlust im Vorwiderstand soweit herabgedrückt ist, daß gerade Gleichgewicht herrscht, was, wie erwähnt, bei 50 Volt Gesamtspannung erreicht ist.

Da bei 50 Volt, ja selbst bei 100 Volt, und etwa Wasserstoff als Gas an Graphitkathoden keine Glimmentladung möglich ist und selbst bei höheren

Spannungen und 0,01 Tor Druck die Stromdichte einer Glimmentladung verschwindend gering ist, so sind praktisch sämtliche im Gas erzeugten Ionen, die auf die Graphitoberfläche aufprallen, für die weitere Entladung wirkungslos, ebenso wenig vermögen diejenigen positiven Ionen die Entladung aufrechtzuerhalten, die auf Al_2O_3-Stückchen aufprallen, die so dünn sind, daß die Elektronen in ihnen nicht auf die Ionisierungsspannung beschleunigt werden können. Aber auch die positiven Ionen, die auf zu dicke Al_2O_3-Stückchen aufprallen und damit nicht die nötige Feldstärke hervorrufen können, bleiben wirkungslos. Nur die auf die Al_2O_3-Körner ganz bestimmter Dicke aufprallenden positiven Ionen sind wirksam, aber sie genügen auch, um die Gasstrecke mit der erforderlichen Menge ionisierender Elektronen zu versehen.

Es braucht wohl nicht besonders auseinandergesetzt zu werden, daß sich die Entladung selbständig auf irgendeine geeignete Dicke einsteuert. An allen Al_2O_3-Körnern steigen während der Townsend-Entladung nach dem Einschalten die Feldstärken, bis irgendwo der beschriebene Vorgang einsetzt.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei jedoch besonders betont, daß die Kathode nicht etwa punktweise leuchtet. Das tut sie unter Umständen in geringem Umfange bei größeren Gasdrucken über 1 mm Tor. Bei geringen Gasdrucken leuchtet sie über die ganze Oberfläche vollkommen gleichmäßig. Die Verteilung der geeigneten Körnchen ist submikroskopisch fein.

Es fragt sich, was der Graphit mit dem Vorgang zu tun hat. Stäubt man Al_2O_3-Pulver auf eine Metallkathode, so entsteht alsbald ein lebhaftes Funkenspiel, ohne daß bei mäßigen Gasdrucken Kathodenfall und Dunkelraum verschwinden. Bei großen Gasdrucken entstehen aus den Funken kleine Lichtbögen.

Offenbar führt hier der Mechanismus sogleich zu einem vollständigen elektrischen Durchschlag, dessen Ende infolge der Stromkonzentration auf einen äußerst dünnen Stromfaden ein thermischer Durchschlag, d. h. ein gut leitender Kanal ist, der keine Elektronenbeschleunigung mehr ermöglicht.

Der Graphitunterlage fällt also die wichtige Rolle zu, durch ihren größeren spezifischen Widerstand die für den vollendeten Durchschlag nötige Stromkonzentration auf einen Punkt zu verhindern. Infolgedessen lassen sich statt Graphit auch andere Halbleiter verwenden, wie Aquadak, Ozelit, Silit, Kupferoxydul (Sperrschichtzellenoberfläche), Bleiglanz. Ozelit großen spezifischen Widerstande zeigt die Erscheinung sogar, ohne daß seine

Oberfläche besonders mit Al_2O_3 eingerieben zu werden braucht, weil hier von der Herstellung her genügend hochisolierende Substanz in der Oberfläche enthalten ist.

Hiermit ist die Hypothese v. Hippels, daß bei hohen Feldstärken in Isolatoren schnelle Elektronen vorhanden sind, experimentell bestätigt, und zwar nicht nur in einem momentan verlaufenden Durchschlag, sondern als dauernder konstanter Vorgang. Dauernd stoßen ionisierungsfähige Elektronen aus der Oberfläche des Isolators in den Raum hinaus. Leider muß allerdings bei „dauernd" die Einschränkung erwähnt werden, daß der Effekt bisher nur eine zehnstündige Dauereinschaltung ausgehalten hat. Danach verschwand er. Offenbar werden doch die Isolatorenstückchen durch die dauernde Elektronenbeschleunigung und die daraus folgenden Stöße allmählich zerstört.

Daß die Elektronen bei dem Vorgang gerade Geschwindigkeiten von 20 bis 30 e-Volt haben, ist wohl weniger durch die Eigenschaften der Isolatoren als durch die der zu ionisierenden Gase bedingt. Würde es Gase geben, die 50 Volt zur kräftigen Ionisierung benötigen, so würde vermutlich die Feldstärke in den Isolatoren so lange steigen, bis 50 Volt-Elektronen geliefert würden, eine Vermutung, die innerhalb der Ionisierungsgrenzen der verschiedenen Gase experimentell geprüft werden kann.

II. Die elektrolytische Ventilwirkung.

Die unter 1. gegebenen beiden Bedingungen für eine Dauerströmung von Elektronen hoher Geschwindigkeiten in Isolatoren, nämlich erstens sehr dünne hochisolierende Schicht an der Oberfläche und zweitens Verhinderung des Umschlagens der Strömung in einen glühenden, fadenförmigen Kanal durch eine Unterlage von hinreichend spezifischem Widerstand, sind bei den elektrolytischen Ventilmetallen in hervorragendem Maße erfüllt.

Die bei der Formierung auf den Ventilanoden sich bildende Oxydschicht, Al_2O_3 auf Al, Ta_2O_5 auf Ta, isoliert hochgradig, ist außerdem lückenlos und von außerordentlich gleichmäßiger Dicke und die Konzentration der Strömung auf eine Stelle wird auf doppelte Weise verhindert. Erstens hat der Elektrolyt einen hinreichenden Widerstand und zweitens führt jede Strömkonzentration auf eine Stelle zu einer vermehrten, den Strom unterdrückenden Gasentwicklung an dieser Stelle.

Infolgedessen ist auch hier die Elektronenströmung vollkommen gleichmäßig, so lange nicht eine Spannung von etwa 200 bis 400 Volt je nach

den Versuchsbedingungen überschritten wird. Oberhalb dieser Spannung setzt auch hier Funkenspiel ein.

Es ist außerordentlich reizvoll, in diesem Zusammenhang die Gründe für diesen Umschlag der gleichmäßigen Strömung in das Funkenspiel zu erforschen, führt hier aber zu weit.

Nun zeigen sich in der Tat bei den Ventilmetallen in beiden Stromrichtungen Erscheinungen, die zu der Annahme stark beschleunigter Elektronen zwingen.

a) Ist das Ventilmetall Anode, so strömen die Elektronen zu ihm hin[1]). Dabei regen sie das durchströmte Oxyd oder vielleicht besser die in ihm unvermeidlich vorhandenen fluoreszenzfähigen Verunreinigungen zum Leuchten an. Bei großer Stromdichte und äußerst dünnen Oxydschichten von einigen Moleküllagen ist dieses Fluoreszenzleuchten bereits bei 2,5 Volt dem ausgeruhten Auge sichtbar[2]). Die Tatsache des Leuchtens allein läßt sich wohl auch durch die Annahme erklären, daß die Elektronen zwischen zwei Gitterionen die zum Anregen erforderliche Energie aufnehmen könnten und weiter keine Beschleunigung vorhanden sei. Dann müßte aber die Helligkeit dieses Leuchtens bei konstanter Stromstärke proportional der Dicke der Oxydschicht wachsen (so lange diese noch als vollkommen lichtdurchlässig angesehen werden kann), denn die für eine konstante Stromstärke erforderliche Spannung ist proportional der Schichtdicke. Zusammen mit Betz habe ich jedoch gezeigt, daß die Helligkeit anfangs mit der außerordentlich hohen 7,4 Potenz der Schichtdicke steigt. Das zwingt zu der Erklärung, daß die Elektronen in der Schicht stark beschleunigt werden und infolgedessen um so größere Energien aufzunehmen und um so wirksamer anzuregen vermögen, je größer Schichtdicke und Spannung sind. Denn aus der Anregung des Fluoreszenzleuchtens von Leuchtphosphoren durch Kathodenstrahlen ist bekannt[3]), daß die Helligkeit des Leuchtens mit einer höheren Potenz der Elektronenenergie steigt.

b) Ist das Ventilmetall Kathode, so strömen die Elektronen vom Metall zum Elektrolyten hin und es ist zu vermuten, daß sie hier ebenso mit beträchtlichen Geschwindigkeiten in den Elektrolyten hineinstoßen, wie bei der Gasentladung in das Gas. Dafür finden sich in der Tat ebenfalls zwingende Gründe.

---

[1]) Einzelheiten siehe A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **73**, 586, 1932.

[2]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ebenda **74**, 681, 1932.

[3]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ebenda **77**, 528, 1932.

Erstens läßt sich bekanntlich eine gewöhnliche elektrolytische Zelle, etwa aus 2 Pt-Elektroden und einem beliebigen, bei Gleichstrom Knallgas entwickelnden Elektrolyten mit sehr großen Wechselstromdichten belasten, ohne daß es zu einer sichtbaren Gasentwicklung kommt, weil die in einer halben Periode an den Elektroden gebildeten Gase in der nächsten Halbperiode durch die entgegengesetzten Gase wiedergebunden werden.

Wird der gleiche Versuch mit zwei Ta- oder Al-Elektroden, die mit dünnen Oxydschichten überzogen sind, ausgeführt, so entwickelt sich schon bei sehr geringer Stromdichte an beiden Elektroden Knallgas[1]), und zwar quantitativ, d. h. so, als ob jede Stromrichtung für sich allein vorhanden wäre. Das ist nur durch die Annahme erklärlich, daß mindestens das eine der in der einen Halbperiode abgeschiedenen Gase im Augenblick der Stromumkehr quantitativ außer Berührung mit der Elektrode ist. Und das ist wieder nur durch die Annahme zu verstehen, daß die Elektronen mit solchen Geschwindigkeiten aus der Oxydschicht in den Elektrolyten hineinstoßen, daß die Neutralisierung der Wasserstoffionen außer Berührung mit der Elektrode vor sich geht.

Ganz entsprechende Vorgänge zeigen sich, wenn Schwermetalle im Elektrolyten sind. Beispielsweise heißt es in meiner früheren Veröffentlichung[2]): „Bei reinem $CuSO_4$ (und Wechselstrombelastung) fällt das Kupfer als außerordentlich feines Pulver in der Nähe des Tantals aus, während das (von der Oxydschicht bedeckte) Tantal blank bleibt." Das Kupfer ist so fein verteilt, daß es den ganzen Elektrolyten trübt. Wird einer Kupfersalzlösung Natriumsalzlösung zugesetzt, so würde bei der gewöhnlichen Elektrolyse nur Kupfer abgeschieden werden. Hier dagegen fällt überhaupt kein Kupfer aus, sondern Kupferhydroxyd. Die in den Elektrolyten hineinstoßenden Elektronen treffen auf die Natriumionen und entladen sie außer Berührung mit der Kathode. Die Natriumatome bilden $NaOH$, das das Kupfer als Hydroxyd ausfällt.

Genau den gleichen Vorgang erhält man, wenn man Elektronen dadurch in den Elektrolyten hineinstoßen läßt, daß man diesen zur Anode einer Glimmentladung macht. Dann wird auch nur in reinem $CuSO_4$ Kupfer an der Elektrolytoberfläche abgeschieden, dagegen Kupferhydroxyd, sobald Na_2SO_4 zugegen ist[3]).

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Elektrochem. **28**, 126, 1922.
[2]) A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. (4) **44**, 1106, 1914.
[3]) A. Güntherschulze, ebenda (4) **44**, 1106, 1914.

III. Die Spannungsabhängigkeit des Widerstandes von Ozelit und Silit.

Ozelit und Silit sind Widerstandsmaterialien, die dadurch hergestellt werden, daß ein Gemisch von Siliciumcarbid und Graphit unter Zusatz von Tonerde so stark geglüht wird, daß es mehr oder weniger zusammensintert wobei gleichzeitig chemische Reaktionen auftreten.

Der Widerstand wird dabei um so größer, je mehr Tonerde zugesetzt wird. Derartige Materialien zeigen die erstaunliche Eigenschaft, daß ihr Widerstand mit steigender Spannung stark abnimmt. So war bei einem Silitstabe der Widerstand

bei 2 Volt 2760000 Ohm
„ 965 „ 16900 „

In einer mit Alberti[1]) durchgeführten Untersuchung ergab sich, daß der Widerstand sich mit der Spannung so schnell ändert, daß er Hochfrequenzschwingungen von 1400 m Wellenlänge vollkommen folgt. Gleichzeitig ergab sich bei diesen Versuchen eine eigentümlich verteilte Kapazität der Silitstäbe. Die Versuche führten damals zu dem Schluß: „Aus dem Umstande, daß bis zu 1400 m Wellenlänge noch keine Trägheitserscheinungen festgestellt werden konnten, geht hervor, daß es sich hier um reversible Elektronenvorgänge handeln muß, etwa dergestalt, daß mit steigender Spannung für die Elektronen Wege passierbar werden, die ihnen bei geringerer Spannung versperrt sind." Diese vage Andeutung kann heute durch eine präzise Vorstellung ersetzt werden. Liegt doch hier im Innern des Materials ganz die gleiche Kombination eines Halbleiters mit einem hochisolierenden Zusatz vor, wie im Fall I und II an der Oberfläche.

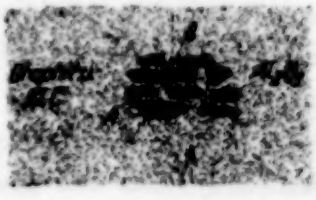

Fig. 2.

Stellen wir uns gemäß Fig. 2 einige Al_2O_3-Körner im Innern der Graphit- und SiC-Masse vor, so muß ein Stromfaden beispielsweise den schraffiert angegebenen Weg nehmen. Infolgedessen liegt zwischen den ein Al_2O_3-Korn auf beiden Seiten berührenden Punkten A und B eine Spannung, die zunächst proportional der Stromstärke steigt.

Je dünner nun das Al_2O_3-Korn ist, um so eher wird die der Spannung AB entsprechende Feldstärke diejenigen Beträge erreichen, bei denen die Elektronen beschleunigt werden und damit nicht nur das Isolierstück glatt durchstoßen, sondern auch noch bei B in das Graphit eine Strecke hineindringen. Dadurch werden also in der Tat mit zunehmender Spannung immer

[1]) E. Alberti u. A. Güntherschulze, ZS. f. techn. Phys. **5**, 11. 1925.

mehr Wege für die Elektronen gangbar gemacht, die ihnen bei kleinerer Spannung versperrt sind, denn je höher die Spannung, um so dickere Al_2O_3-Stücke werden von dem Vorgang erfaßt.

Die eigentümliche Spannungsabhängigkeit der Ozelit- und Silitwiderstände ist also das vollkommene Analogon im Innern zu den Erscheinungen bei der Gasentladung an der Oberfläche.

Damit sind drei sehr verschiedene Gebiete, die kathodenfallfreie Glimmentladung an kalten Kathoden, das Verhalten der elektrolytischen Ventilelektroden und die Spannungsabhängigkeit der Ozelitwiderstände durch eine gemeinsame Ursache, die Beschleunigung der Elektronen in Isolatoren beim Überschreiten einer kritischen Feldstärke verknüpft.

Es ist zu hoffen, daß diese Erkenntnis zu einer größeren Anzahl experimenteller Fortschritte anregt.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns.)

Einige Kontaktwiderstandsmessungen bei tiefen Temperaturen.

Von **R. Holm** und **W. Meissner** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 27. Oktober 1933.)

Zweck der Untersuchung. — Meßmethode. — Ergebnisse für Au-, Cu- und Ni-Kontakte.

Unsere früheren Messungen an Kontaktwiderständen bis zu niedrigsten Temperaturen[1]) zeigten, daß man Kontakte zwischen Metallstücken auch im Vakuum nur sehr schwer rein metallisch machen kann. Dabei verstehen wir unter einem rein metallischen Kontakt einen solchen, der so leitet, als ob er in der ganzen Berührungsfläche metallisch zusammenhängt. Bei nicht sehr weit getriebener Reinigung der Metalloberfläche bleibt noch eine gewisse Fremdschicht zurück. Sie ist durch einen spezifischen Übergangswiderstand σ (Widerstand pro cm^2 Berührungsfläche) gekennzeichnet. Eigentümlich ist es nun, daß an verschiedenen Metallen σ-Werte zwischen $2 \cdot 10^{-9}$ und $10 \cdot 10^{-9}$ Ohm · cm^2 bevorzugt[2]) werden, und daß σ innerhalb des Temperaturbereiches von 4 bis 300° abs. wesentlich unabhängig von der Temperatur bleibt. Die früheren Messungen gaben auch einige Belege dafür, daß der durch σ charakterisierte Übergangswiderstand dem Ohmschen Gesetz entspricht. Besonders um diesen letzten Befund sicherzustellen, haben wir neue Messungen ausgeführt. Sie ergänzen die älteren allerdings auch in anderen Punkten.

Die benutzten Kontaktanordnungen waren nach Art des Apparates I in HM I[3]) gebaut. Um gute Wärmeleitung zwischen den Kontaktstücken und der Gefäßwandung zu erhalten, waren die Glasgefäße mit reinem Helium gefüllt. Bei unseren früheren Messungen hatte sich gezeigt, daß das Helium den elektrischen Leitungszustand des Kontaktes in keiner Weise ändert.

---

[1]) R. Holm u. W. Meissner, Kontaktwiderstand zwischen Supraleitern und Nichtsupraleitern, ZS. f. Phys. **74**, 715, 1932, hier genannt HM I, und R. Holm u. W. Meissner, Einige Messungen über den Fließdruck von Metallen in tiefen Temperaturen, ebenda **74**, 736, 1932, hier genannt HM II.

[2]) Vgl. HM I, Tabelle 5, S. 724 und einen Vortrag von R. Holm, ebenda **12**, Tabelle S. 664, 1931.

[3]) Siehe HM I, S. 718.

Die Kontaktlast P ist die Hälfte des angehängten Gewichtes, welches auf zwei gleichbelasteten Kontaktstellen ruht. Die beiden so zusammengehörenden Kontaktstellen werden im folgenden als Kont. 1 und Kont. 2 bezeichnet.

Die Messungen wurden durchweg in derselben Weise wie die früheren ausgeführt. Es sei nur hervorgehoben, daß wir durch Benutzung von kleiner EMK (von Potentiometern abgezweigte Spannungen) dafür sorgten, daß kein Fritter-Effekt die Kontakte beeinflussen und besonders nicht irgendwie verschweißen konnte. Die Messungen wurden teils bei Zimmertemperatur (293° abs.), teils bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (20° abs.) ausgeführt. Wir tragen die Messungen in Tabellen ein, die im wesentlichen den älteren, auf die wir jedesmal hinweisen werden, entsprechen. Die folgende Tabelle 1 entspricht der Tabelle 1 in HM I, S. 721.

Tabelle 1.

Beispiele für den Ohmschen Charakter von Kontaktwiderständen.

a) Zwei Kontakte Au—Au hintereinander. Temperatur 20° abs. $P = 1{,}15$ g[1]).

Volt	Amp.	Ohm	$z = 11600 \cdot \frac{V}{T}$
0,001 282	0,0575	0,0223	
0,002 24	0,100	0,0224	
0,004 44	0,201	0,0221	
0,008 48	0,404	0,0219	
0,017 78	0,801	0,0222	
0,037 00	1,602	0,0231	21,4
0,016 36	0,802	0,0204	
0,008 26	0,401	0,0206	
0,004 08	0,201	0,0203	
0,002 15	0,100	0,0215	
0,001 20	0,0575	0,0209	
	Mittel:	0,0216	

b) Zwei Kontakte Au—Au hintereinander. Temperatur 4,2° abs. $P = 11$ g[1]).

Volt	Amp.	Ohm	$z = 11600 \cdot \frac{V}{T}$
0,002 71	1,01	0,002 68	7,5
0,002 61	1,01	0,002 58	
0,000 26	0,10	0,002 60	
0,000 078	0,0305	0,002 56	
0,002 57	1,004	0,002 56	
	Mittel:	0,002 60	

[1]) Alte Messungen, vgl. HM I, Tabelle 1, Reihe 1d und 2b.

c) Einzelner Kontakt Au—Au. Temperatur 20° abs. $P = 35$ g.

Amp.	Kontakt 1		Kontakt 2		$x = 11600 \cdot \frac{V}{T}$
	Volt	Ohm	Volt	Ohm	
0,053	0,000 011 3	0,000 213	0,000 019 3	0,000 365	
0,303	0,000 064 5	0,000 213	0,000 124	0,000 41	
1,99	0,000 390	0,000 196	0,000 615	0,000 309	
1,99	0,000 408	0,000 205	0,000 613	0,000 308	
0,302	0,000 062 2	0,000 206	0,000 921	0,000 305	
0,05	0,000 010 1	0,000 202	0,000 015 7	0,000 313	
7,4	0,001 569	0,000 212	0,002 309	0,000 312	0,91 (Kontakt 1) 1,34 (Kontakt 2)
	Mittel:	0,000 207		0,000 332	

d) Einzelner Kontakt Cu—Cu. Temperatur 20° abs. $P = 35$ g.

Amp.	Kontakt 1		Kontakt 2		$x = 11600 \cdot \frac{V}{T}$
	Volt	Ohm	Volt	Ohm	
0,059	0,002 64	0,0448	0,005 04	0,0855	
0,299	0,013 2	0,0443	0,025 3	0,0847	
0,82	0,035 67	0,0435			20,6 (Kontakt 1)
0,30	0,012 93	0,0431	0,023 4	0,0780	
0,59			0,046 4	0,0787	27,0 (Kontakt 2)
0,10			0,007 87	0,0787	
	Mittel:	0,044		0,078	

e) Einzelner Kontakt Ni—Ni. Temperatur 20° abs. $P = 35$ g.

Amp.	Kontakt 1		Kontakt 2		$x = 11600 \cdot \frac{V}{T}$
	Volt	Ohm	Volt	Ohm	
0,022	0,000 783	0,0356	0,000 579	0,0263	
0,102	0,003 64	0,0357	0,002 68	0,0263	1,56 (Kontakt 2)
0,10	0,003 55	0,0355			
0,60	0,021 4	0,0356			
1,16	0,035 3	0,0304			20,4 (Kontakt 1)
0,10	0,003 50	0,0350			
	Mittel:	0,0346		0,0263	

Tabelle 1 zeigt, daß die Kontaktwiderstände bei allen Spannungen gleich groß, also im wesentlichen Ohmsche Widerstände sind, und zwar ist zu beachten, daß es sich hier (vgl. Tabelle 4) um Widerstände handelt, die zu mehr als 90% der Fremdschicht zuzuschreiben sind. Der Befund

ist unter anderem in folgender Hinsicht interessant: Die letzte Spalte von Tabelle 1 enthält die größten Werte von

$$x = \frac{\varepsilon V}{kT} = \frac{11\,600\,V}{T},$$

wenn die Kontaktspannung V in Volt und T in °abs. gemessen wird. Hierbei ist ε die Ladung des Elektrons und k die Boltzmannsche Konstante. Die Größe x spielt eine gewisse Rolle in den Theorien für den Übergangswiderstand zwischen einem Halbleiter, aus dem die Störschicht vielleicht bestehen könnte, und einem Metall[1]). Nach diesen Theorien geht in den Übergangswiderstand ein Faktor von der Form

$$\frac{x}{e^{x/2} - e^{-x/2}} \quad \text{oder} \quad \frac{x}{e^x - 1}$$

ein. Obwohl dieser Faktor bei unseren Messungen von 1 bis auf 0,001 abfällt, ist kein deutlicher Einfluß auf den Kontaktwiderstand vorhanden.

Die Tabelle 2 entspricht den Tabellen 2 und 3 in HM I und dürfte wohl ohne weiteres verständlich sein. Man sieht aus ihr sofort, daß die Kontaktwiderstände längst nicht so stark mit fallender Temperatur abnehmen, wie es dem Temperaturkoeffizienten des Metalles entspricht.

Tabelle 2.

Widerstand von Einzelkontakten bei $P = 35$ g.

Metall	Kontaktstelle	Kontaktwiderstand R in Ω bei		
		293°	78°	20° abs.
Au	1	0,000 48	0,000 38	
Au	1	0,000 65		0,000 21
Au	2	0,000 66	0,000 42	
Au	2	0,000 75		0,000 33
	Mittel:	0,000 63	0,000 40	0,000 27
Cu	1	0,004 5	0,010 2	
Cu	1	0,009 2		0,044
Cu	2	0,005 2	0,002 5	
Cu	2	0,018 5		0,078
	Mittel:	0,009 4	0,006 4	0,061
Ni	1	0,012	0,009 5	
Ni	1	0,033		0,034 6
Ni	2	0,016 5	0,008 6	
Ni	2	0,017 8		0,026 3
	Mittel:	0,019 9	0,009 1	0,030 5

[1]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 487, 1932.

Es folgen die Tabellen 3 und 4, welche den Tabellen 4 und 5 in HM I entsprechen. Die f- und ϱ-Werte der Tabelle 3 stammen aus ähnlichen Messungen, wie sie in HM II beschrieben wurden. Die R-Werte der Tabelle 4 sind der Tabelle 2 entnommene Mittelwerte.

Tabelle 3.

Metall	f_z	f_t	ϱ_z	ϱ_t
Au	$2{,}2 \cdot 10^6$	$4{,}9 \cdot 10^6$	$2{,}35 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Cu	$6{,}6 \cdot 10^6$	$9{,}3 \cdot 10^6$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Ni	$10 \cdot 10^6$	$18{,}9 \cdot 10^6$	$9{,}5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.

Kontaktart	P in g	In $10^{-4}\,\Omega$ gemessen						$10^9\,\sigma_z$	$10^9\,\sigma_t$
		R_z	R_t	M_z	M_t	$\bar{U}_z$	$\bar{U}_t$		
Au—Au	35	6,3	2,7	5,2	0,232	1,1	2,5	1,8	1,8
Cu—Cu	35	94	61	7	0,45	87	61	4,6	2,3
Ni—Ni	35	199	305	45	20	154	285	54	53

Wir haben diesmal nicht so reine Metalle wie früher verwendet und haben sie außerdem nicht stark ausgeglüht. Darauf beruht es, daß recht beträchtliche Härten auftreten. Um so bemerkenswerter ist es, daß die σ-Werte für Au und Cu durchaus in die früher als normal gefundene Größenordnung fallen. Für Ni ist σ etwa zehnmal so groß wie für Cu und Au, aber die Unabhängigkeit des σ-Wertes von der Temperatur ist auch bei Ni vorhanden.

Zusammenfassung. An Gold-, Kupfer- und Nickelkontakten wurden Widerstandsmessungen bei Zimmertemperatur und bei 20^0 abs. ausgeführt. Sie zeigten die Anwesenheit einer störenden Oberflächenschicht, deren Übergangswiderstand pro Quadratzentimeter Berührungsfläche bei Au und Cu einige $10^{-9}\,\Omega$ und bei Ni etwa $50 \cdot 10^{-9}\,\Omega$ betrug und wesentlich unabhängig von der Temperatur ist. Dieser Übergangswiderstand gehorcht in einem beträchtlichen Spannungsgebiet dem Ohmschen Gesetz. Die Beobachtungen ergänzen ohne Widerspruch unsere früheren Messungen.

Strommessungen in Chloroform mittels Wechselstrom.

Von **H. Eisler** in Budapest.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1933.)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Aufnahme von Stromspannungscharakteristiken in Chloroform und der Bestimmung der dielektrischen Festigkeit desselben mittels Wechselstrom.

Nach einer früheren Arbeit[1]), die sich mit den dielektrischen Festigkeitseigenschaften des Tetrachlorkohlenstoffs und des Schwefelkohlenstoffs befaßte, schien es aus denselben Gründen der Mühe wert, auch die dielektrischen Eigenschaften des Chloroforms zu erforschen. Chloroform ist nämlich eine wohldefinierte Verbindung, welche außerdem sehr rein herstellbar ist.

Chloroform ist im heute allgemein gebrauchten Sinn der dielektrischen Festigkeit bisher nicht untersucht; dies mag seine Ursache darin haben, daß die allgemein für flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen verwendeten Reinigungsverfahren (nach mehrmaliger Destillation eine Entwässerung mit metallischem Na oder Ca) hier versagen. Eine vorzügliche Entwässerung kann erreicht werden, wenn das Chloroform nach mehrmaliger Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure im Scheidetrichter geschüttelt wird. Vor Gebrauch muß man sich aber davon überzeugen, daß auch die letzten Spuren von Säure aus der Flüssigkeit entfernt sind.

Die Versuche bestehen in der Aufnahme der Stromspannungscharakteristiken und der Bestimmung der dielektrischen Festigkeit. Die erstere ist insofern wichtig, weil aus theoretischen Betrachtungen hervorgeht, daß zwischen dieser Kurve und der dielektrischen Festigkeit ein enger Zusammenhang besteht. Die in einer vorigen Arbeit[2]) abgeleiteten Gleichungen sind in ihrer gegenwärtigen Gestalt für praktische Rechnungen noch nicht verwendbar, wahrscheinlich wegen einer gewissen Idealisierung des Erwärmungsvorganges.

Der Einfluß der mechanischen Verunreinigungen usw. wurde nämlich nicht berücksichtigt. Je reiner der Stoff, desto besser wird die Gleichung die Vorgänge beschreiben.

Die vorliegenden Messungen wurden zwecks Ausschalten von Polarisationseinflüssen durchwegs mit 50 Per. Wechselstrom durchgeführt. Die Strommessung erfolgte mit einem Röhrengalvanometer (Empfindlichkeit

[1]) H. Eisler, ZS. f. techn. Phys. **13**, 189, 1932.
[2]) H. Eisler, ZS. f. Phys. **79**, 266, 1932.

$1{,}36 \cdot 10^{-8}$ $A_{eff/mm}$). Die Spannung wurde womöglich sowohl primär, wie sekundär gemessen.

Als Spannungsquelle diente ein 5 kVA-Transformator von 100/400/50000 Volt.

Die benutzten Elektroden waren teils Platten vom Rogowski-Profil, teils Verband-Kugelelektroden, deren Abstand mittels Mikrometer mit einer Genauigkeit von $^5/_{1000}$ mm einstellbar war. Die Zuführungen zum Galvanometer wurden, wie gewöhnlich, sorgfältig geschützt, und die Kriechströme des Versuchsgefäßes usw. unschädlich gemacht.

Das Galvanometer zeigt nun die geometrische Summe von Kapazitäts- und Leitungsstrom. Um letzteren zu bekommen, müssen wir den kapazitiven Strom von dem Gesamtstrom subtrahieren. Bei Chloroform ist wegen dessen verhältnismäßig großer Leitfähigkeit, wie aus den Resultaten ersichtlich, der kapazitive Strom fast immer kleiner als der Leitungsstrom, daher hat der kapazitive Strom auf die Form der Stromspannungskurve wenig Einfluß. Eben durch diesen Umstand ist Chloroform zu derartigen Untersuchungen so sehr geeignet.

Würden wir den kapazitiven Strom durch Kompensation beseitigen, so würden wir zu einer der bekannten Brückenanordnungen gelangen, welche

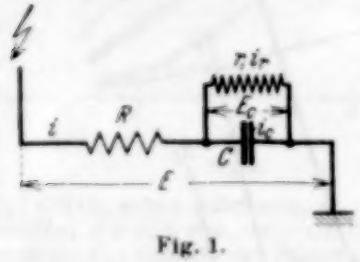

Fig. 1.

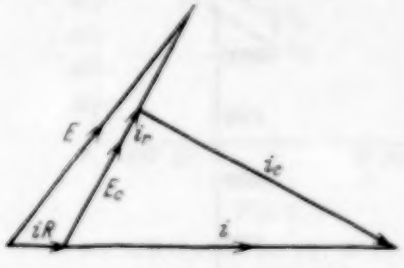

Fig. 2.

für Aufnahme von Charakteristiken wenig geeignet sind. Bei der Auswertung der Ergebnisse muß man den zur Stabilisierung des Vorganges angewendeten großen Vorwiderstand auch berücksichtigen.

Sowohl die Bestimmung des Leitungsstromes, wie die Berücksichtigung des Vorwiderstandes R kann mittels einer allgemein anwendbaren geometrischen Annäherungsmethode leicht erreicht werden.

Bekannt sind: E, i, R, C (siehe Fig. 1). es werden gesucht: E_c und $i_r = E_c/r$.

Das Vektordiagramm ist offenbar so wie in Fig. 2.

$i \cdot R$ ist bekannt, es wird aufgetragen: Vektor AB (im Spannungsmaßstab). Aus A als Mittelpunkt zeichnen wir einen Kreis K (siehe Fig. 3) mit dem Radius E, wieder im Spannungsmaßstab.

Von B bis C tragen wir i auf (im Strommaßstab). Nehmen wir nun den Endpunkt von Vektor E zunächst in einem beliebigen D' auf, so wäre E_c der Richtung und Größe nach Vektor BD'. Wir fällen dann eine Senkrechte von C aus auf die Richtung BD', deren Endpunkt F' sei. BF' wäre dann der gesuchte Leitungsstrom i_r, weil dieser in Phase mit E_c und die Kathete von einem Dreieck sein muß, dessen Hypothenuse der Gesamtstrom i ist. CF' muß aber gleich $i_c = E_c \cdot C_w$ sein. Gelingt es zuerst nicht, so zeichnen wir einen Kreis K_2 mit dem so gewonnenen i_c als Radius und C als Mittelpunkt und ziehen von B aus eine Tangente zu K_2. So bekommen wir einen Punkt F'', welcher in den meisten Fällen schon den Forderungen entspricht. Dann wird $E_s = BD''$, $i_c = F''C$, $i_r = BF''$.

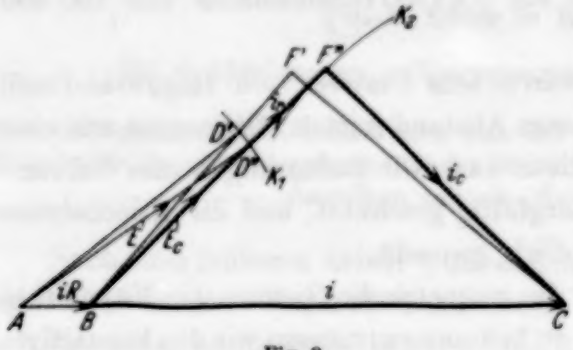

Fig. 3.

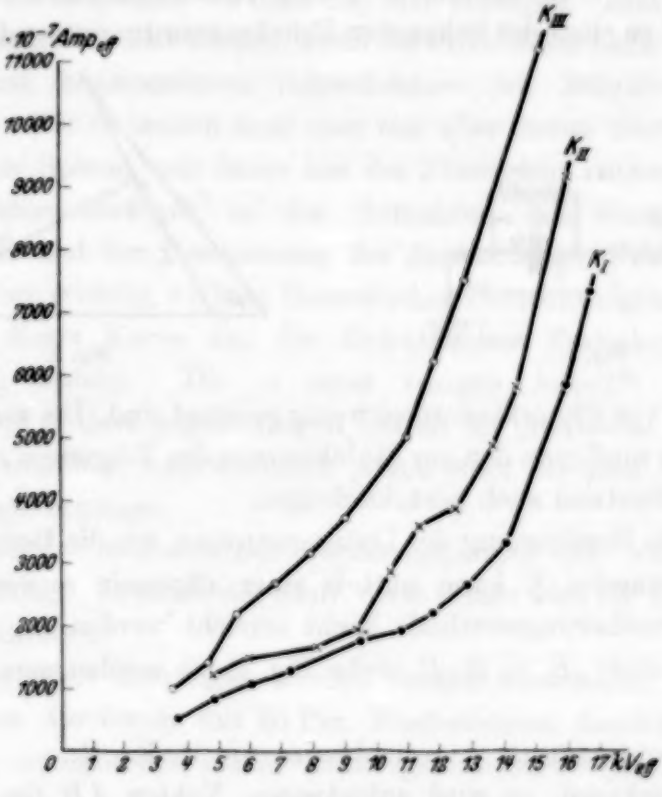

Fig. 4.

K_I: $CHCl_3$ im Dunkeln gereinigt, K_{II}: $CHCl_3$, rein, nach Stehen im Licht, K_{III}: $CHCl_3$ schon einmal gebraucht. $\delta = 2$ mm.

Besprechen wir nun die erhaltenen Resultate.

In Fig. 4 sind solche Stromspannungscharakteristiken eingetragen, welche bei $\delta = 2$ mm, mit einem Vorwiderstande von $3 \cdot 10^6$ Ohm und mit Plattenelektroden von ungefähr 30 mm Durchmesser aufgenommen wurden. Kurve K_I wurde sofort nach Beendigung der im Dunkeln ausgeführten Reinigung gewonnen, bei der Aufnahme von Kurve K_{II} wurde das Chloroform erst dann verwendet, wenn es nach der Reinigung etwa einige Stunden im Licht stand. Kurve K_{III} zeigt die Charakteristik eines schon einmal ge-

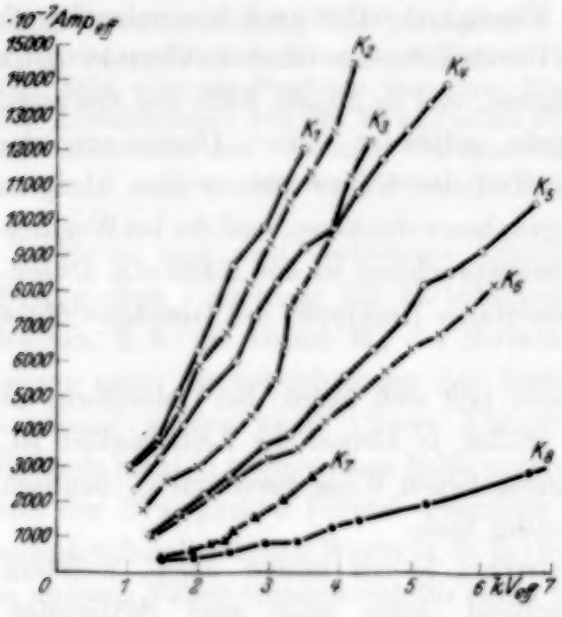

Fig. 5.

K_1: $CHCl_3$ schon gebraucht, K_2: dasselbe mit Paraffin, $\delta = 0{,}25$ mm. K_4: $CHCl_3$ schon gebraucht, K_3: dasselbe mit Paraffin, $\delta = 0{,}5$ mm. K_5: $CHCl_3$ schon gebraucht, K_6: dasselbe mit Paraffin, $\delta = 1{,}0$ mm. K_7: $CHCl_3$ dasselbe wie K_{III}, K_8: dasselbe wie K_I, $\delta = 1{,}0$ mm.

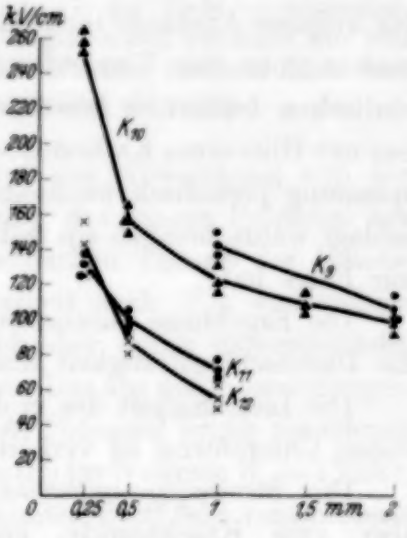

Fig. 6.

K_9: $CHCl_3$ wie bei K_1. K_{10}: $CHCl_3$ wie bei K_{III}. K_{11}: $CHCl_3$ schon gebraucht. K_{12}: $CHCl_3$ schon gebraucht, mit Paraffin. Plattenelektroden, Durchschlagswerte in eff. kV/cm.

brauchten und durchgeschlagenen Chloroforms. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Feldstärke ist augenscheinlich. In Fig. 5 sind Kurven dargestellt, welche bei kleineren Elektrodenentfernungen aufgenommen wurden. K_7 stellt die Charakteristik von demselben Stoff wie K_{III} dar, K_8 von demselben wie K_I bei 1 mm Elektrodenabstand. Die übrigen Kurven sind die Charakteristiken von schon gebrauchtem $CHCl_3$ bzw. von solchem, welches außerdem noch in 200 cm³ 10 g Paraffin gelöst enthielt. In Fig. 6 sind die Durchschlagsfestigkeiten aufgetragen. Die eingezeichneten Punkte sind selbst Mittelwerte.

Es ist zu bemerken, daß die dargestellten Kurven ganz eigenartig zwei Knickpunkte aufzeigen. Diese Knicke bedeuten bekanntlich immer eine Sättigung des von einer gewissen Ionenart herrührenden Stromanteiles. Das Ansteigen des Stromes nach einer solchen Sättigung zeigt, wenn es nahezu geradlinig ist, den Anfang der stärkeren Ionisation einer anderen Ionenart.

Folgt aber auf die Sättigung ein exponentielles Ansteigen des Stromes, so zeigt das, daß die lokale Erwärmung der stromführenden Flüssigkeitsfäden beginnt. Ist die Flüssigkeit genügend erwärmt und die Feldstärke und damit die statische Ionisation der Flüssigkeit selbst auch hinreichend groß, so erfolgt der Durchschlag. Bis zum Durchschlag kann man die Charakteristik für kleinere Abstände nicht aufnehmen, weil in diesem Falle das Galvanometer trotz der Vorsichtsmaßregeln gefährdet wäre. Diesen von der statischen Ionisation herrührenden Teil der Kurve könnte man übrigens nur mit Hilfe eines Kathodenoszillographen aufnehmen, weil die bei Wechselspannung periodisch wechselnde Beanspruchung in der Nähe des Durchschlags wahrscheinlich ein fast momentanes Umkippen des Gleichgewichtes zur Folge hat.

Die Ergebnisse zusammenfassend läßt sich sagen: bei Chloroform ist die Durchschlagsfestigkeit um so größer, je kleiner die Leitfähigkeit ist.

Die Leitfähigkeit des in der angegebenen Weise gereinigten, chemisch reinen Chloroforms ist verhältnismäßig hoch.

Die Stromspannungscharakteristiken haben immer einen, meistens aber zwei Knickpunkte, entsprechend einem oder zwei Sättigungsgebieten. Die Charakteristiken verlaufen im Falle von reinem Chloroform anfangs geradlinig, dann exponentiell, bei unreinem Chloroform dagegen fast geradlinig. Der Zusatz von Paraffin hat auf die Leitfähigkeit und die Durchschlagsfestigkeit keinen sehr großen Einfluß.

Budapest, Laboratorium d. II. Elektrotechn. Lehrstuhls d. Techn. Hochschule, 27. Oktober 1933.

Zur Bestimmung des inneren Potentials aus Elektronenbeugung.

Von **W. E. Laschkarew** in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1933.)

Unter Berücksichtigung des periodischen Feldes im Innern eines Kristalles wird eine modifizierte Braggsche Formel für die Elektronenbeugung abgeleitet. Das Feld wird als Funktion nur einer Koordinate — der Tiefe — angesetzt. Die Abweichungen von der Braggschen Formel ergeben sich als nicht nur von dem Mittelwert des Potentials W_a innerhalb des Kristalls, sondern auch vom Charakter des Potentialverlaufs wesentlich abhängig.

Es ist eine weit verbreitete Ansicht, daß aus Abweichung von der Braggschen Beziehung bei Elektronenbeugung das innere Potential des Metalls, d. h. die Größe W_a der Sommerfeldschen Theorie der Metalle (sowie unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit auch W_i), unmittelbar bestimmt werden kann. Diese Ansicht wird aber durch experimentelle Befunde nicht in genügendem Maße unterstützt. Das aus den Abweichungen von der Braggschen Formel ermittelte innere Potential ergab manchmal unwahrscheinlich kleine Werte [z. B. bei Sproull[1]) für Wolfram $W_i = 1$ Volt]; in anderen Fällen ergaben sich für einen bestimmten Stoff sehr verschiedene Werte des Potentials, wenn man ihn aus Reflexion an verschiedenen Netzebenen und in verschiedenen Ordnungen berechnete [bei Farnsworth[2]) für Kupfer variierte W_a von Null bis 30 Volt].

Diese Eigentümlichkeiten rechtfertigen die Frage, welche physikalische Größe bei der Betrachtung der Abweichungen von der Braggschen Beziehung eigentlich ermittelt wird.

Wir betrachten den einfachsten Fall eines schematisierten eindimensionalen Kristalls. Das heißt, wir nehmen an, daß alle physikalischen Eigenschaften des Kristalls sich nur längs der Normale zur Oberfläche periodisch ändern, in den Ebenen, die parallel der Oberfläche verlaufen, aber konstant bleiben. In einem solchen Modell ist das Potential eine periodische Funktion nur der einen Koordinate (der Tiefe x).

---

[1]) W. Sproull, Phys. Rev. **43**, 516, 1933.
[2]) H. Farnsworth, Phys. Rev. **40**, 684, 1932.

Durch Entwickeln in eine Fourierreihe sondern wir ein konstantes Glied aus, das nichts anderes als das mittlere innere Potential des Gitters W_a darstellt (außerhalb des Metalls ist das Potential gleich Null angenommen). Definitionsgemäß schreiben wir:

$$W_a = \frac{1}{a}\int_0^a U(x)\,\mathrm{d}x, \tag{1}$$

wo a die Gitterperiode und $U(x)$ das Potential als Funktion der Tiefe x bezeichnet.

In diesem Falle hat man die Herleitung der modifizierten Braggschen Formel wesentlich abzuändern im Vergleich mit dem Falle, wo angenommen wird, daß im Innern des Kristalls ein konstantes Potential vorhanden ist. Dies ist aus Fig. 1 ersichtlich. Tatsächlich ist die halbe optische Längendifferenz für eine an zwei um eine Periode voneinander entfernten Kriställchen gespiegelte Welle gleich der optischen Länge $\overline{BC}$ weniger der Länge $\overline{AD}$, d. h.

$$\int_B^C \mu\,\mathrm{d}s - \cos\Theta\,(y_D - y_B), \tag{2}$$

wo μ der Brechungsindex der Elektronenwelle

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{U(x)}{V}},$$

V die Energie des Elektrons außerhalb des Kristalls und $\mathrm{d}s$ das Längenelement sind. Formel (2) kann umgeschrieben werden

$$\int_0^a \left(\mu\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}x} - \cos\Theta\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x. \tag{2'}$$

Aus elementaren elektrostatischen Betrachtungen ist leicht zu entnehmen, daß

$$\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)^2 = \frac{V\cos^2\Theta}{U(x) + V\sin^2\Theta}. \tag{3}$$

Demzufolge kann (2), wenn man den Faktor $1/\sqrt{V}$ wegläßt, umgeformt werden in

$$\int_0^a \sqrt{U(x) + V\sin^2\Theta}\,\mathrm{d}x. \tag{2''}$$

Die modifizierte Braggsche Formel kann in der Form

$$\int_0^a \sqrt{U(x) + V \sin^2 \Theta}\, \mathrm{d}x \doteq \frac{\sqrt{150}}{2} n \qquad (4)$$

geschrieben werden, wo n die Ordnung der Reflexion ist; die Potentiale $U(x)$ und V sind in Volt auszudrücken.

Jetzt führen wir rein formal ein konstantes inneres Potential Φ ein, das denselben Gangunterschied wie (2″) ergibt. Offenbar ist Φ aus der folgenden Gleichung zu ermitteln:

$$\frac{1}{a}\int_0^a \sqrt{U(x) + V \sin^2 \Theta}\, \mathrm{d}x = \sqrt{\Phi + V \sin^2 \Theta}. \qquad (5)$$

Es leuchtet ein, daß das aus Beugungsversuchen ermittelte innere Potential Φ im allgemeinen nicht gleich W_a sein kann.

In die Formel (5) geht $V \sin^2 \Theta$, d. h. die kinetische Energie der normalen Geschwindigkeitskomponente des einfallenden Elektrons ein. Diese Größe ist für eine bestimmte Reflexionsordnung konstant, daher sind unsere Betrachtungen sowohl für schnelle als auch für langsame Elektronen gültig.

Zunächst wollen wir die Beziehungen zwischen den Größen Φ und W_a an einigen speziellen Beispielen erläutern.

1. $V \sin^2 \Theta \gg U(x)$. In diesem Falle kann Gleichung (5) in eine Reihe entwickelt werden

$$\frac{1}{a}\int_0^a \left(1 + \frac{1}{2}\frac{U(x)}{V \sin^2 \Theta} + \cdots\right) \mathrm{d}x = 1 + \frac{1}{2}\frac{\Phi}{V \sin^2 \Theta} + \cdots,$$

woher

$$\Phi = \frac{1}{a}\int_0^a U(x)\, \mathrm{d}x,$$

d. h. $\Phi = W_a$.

2. Soll Φ von W_a merklich verschieden sein, so ist es notwendig, daß

$$\Delta U(x) = U(x) - W_a,$$

nicht nur von derselben oder höheren Größenordnung wie die Energie (normale Komponente) des einfallenden Elektrons sei, sondern es muß der mittlere Wert von $|\Delta U(x)|$ auch von Null merklich verschieden sein. Außerdem ist noch der Verlauf von $\Delta U(x)$ oberhalb und unterhalb des

Nullwertes wesentlich. Je symmetrischer der Verlauf von $\Delta U(x)$ beiderseits von Null ist, desto weniger unterscheidet sich Φ von W_a.

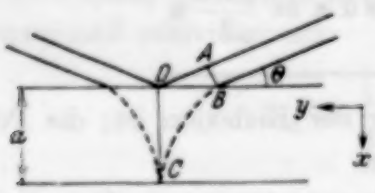

Fig. 1.

Fig. 2.

Wir wollen das Gesagte an einem Beispiel erläutern. Wir betrachten einen schematisierten Potentialverlauf mit rechteckigen Stufen (Fig. 2). Nehmen wir die Gitterperiode gleich der Einheit und $U_2 = 0$ an, so ist

$$\alpha + \beta = 1, \quad U_1 = \frac{W_a}{\alpha},$$

und Formel (5) ergibt

$$\frac{\Phi}{W_a} = \alpha + 2\alpha\beta \frac{V \sin^2\Theta}{W_a} \left\{ \sqrt{1 + \frac{W_a}{\alpha V \sin^2\Theta}} - 1 \right\}. \tag{6}$$

Aus Formel (6) geht hervor, daß das aus Elektronenbeugungsdaten berechnete Potential Φ mit wachsenden $V \sin^2\Theta$ (d. h. mit steigender Ordnung der Beugungsreflexion) zunimmt, um sich W_a zu nähern.

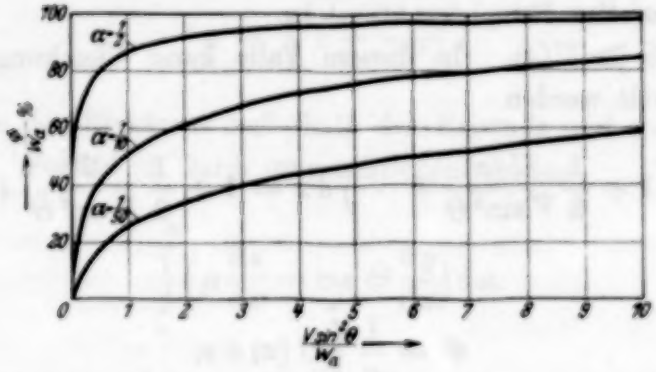

Fig. 3.

Die Differenz $W_a - \Phi$ ist um so größer und nimmt um so langsamer ab, je unsymmetrischer das Potential verläuft, d. h. je kleiner α ist.

In Fig. 3 ist der Verlauf von Φ/W_a als Funktion von $\frac{V \sin^2\Theta}{W_a}$ für die Werte

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad \alpha = \frac{1}{10}, \quad \alpha = \frac{1}{50}$$

wiedergegeben.

Die ausgeführten Überlegungen weisen nicht nur darauf hin, daß eine Identifizierung des aus Elektronenbeugung gefundenen inneren Potentials mit der Größe W_a unberechtigt erscheint, sondern auch darauf, daß bei der Indizierung von selektiven Reflexionen größte Vorsicht geboten ist.

In den Fällen, wo die Zahl dieser Reflexionen größer ist, als es aus röntgenographischen Daten zu erwarten wäre, ist die Entscheidung, welche von ihnen als „erlaubte" bzw. „verbotene" zu bezeichnen sind, mit größter Unsicherheit verbunden, da die Lage des Maximums von dem entsprechenden Φ-Wert unmittelbar abhängig ist. Aus unseren Betrachtungen geht hervor, daß Φ von dem Potentialverlauf im Kristallgitter abhängig ist, und für Reflexionen an verschiedenen Ebenen und in verschiedenen Ordnungen verschieden sein muß.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen.

Von **Manfred von Ardenne** in Berlin-Lichterfelde.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1933.)

Es werden die allgemeinen Voraussetzungen für die Berechnung elektronenoptischer Achromate hergeleitet. Zur Ausführung genügen zwei Einzellinsen, und zwar entweder zwei elektrische oder eine elektrische und eine magnetische Linse. Es sind sowohl achromatische Sammel- als auch Zerstreuungslinsen möglich, für die sich einfache Formeln angeben lassen. Schließlich wird eine (unkorrigierte) magnetische Zerstreuungslinse beschrieben.

1. Die allgemeinen Voraussetzungen für die Berechnung achromatischer Elektronenoptiken.

Um den chromatischen Linsenfehler zu beheben, kann man in der Elektronenoptik, wie in der gewöhnlichen Optik, zwei Linsen kombinieren. In der Lichtoptik erhält man bekanntlich eine achromatische Linse durch Zusammenstellung einer Zerstreuungslinse und einer Sammellinse. Dies wird dadurch erreicht, daß die Linsen bei gleicher Dispersion (für ein bestimmtes Frequenzgebiet) verschiedene mittlere Brechungsindizes für dieses Gebiet haben. Ist diese Bedingung nun in irgendeiner Form auf die Elektronenoptik übertragbar? Zur Beantwortung dieser Frage versuchen wir, den optischen Begriffen Brechungsindex und Dispersion elektronenoptische Begriffe zuzuordnen. Im Optischen läßt sich die Dispersion bei Linsen durch die Verschiedenheit der Brennweite für die verschiedenen Frequenzen des einfallenden Lichtes charakterisieren. In der Elektronenoptik gibt es eine ähnliche Erscheinung; auch hier hat bekanntlich eine Linse (wenn ihre Betriebsbedingungen festgelegt sind) nicht nur eine einzige Brennweite, sondern verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten im Kathodenstrahl entsprechen verschiedene Brennweiten der Linse. Den verschiedenen Frequenzen der Optik entsprechen also verschiedene Elektronengeschwindigkeiten der Elektronenoptik. Einen elektronenoptischen Brechungsindex zu definieren, ist dagegen im allgemeinen, mindestens auf einfache Weise, nicht möglich, aber auch nicht notwendig; es genügt bei Elektronenoptiken vollkommen, die Abhängigkeit der Brennweite von der Elektronengeschwindigkeit zu kennen. Dies wird noch einleuchtender, wenn man bedenkt, daß auch in der theoretischen Lichtoptik der Brechungsindex, sogar wenn wir die Erscheinung der Dispersion ganz von der Betrachtung

ausschließen, nichts Primäres, sondern nur eine abgeleitete Größe ist, mit der man aus Bequemlichkeitsgründen operiert.

Im folgenden sollen die allgemeinen Voraussetzungen für die Schaffung achromatischer Elektronenoptiken hergeleitet werden. Dabei sind grundsätzlich zwei Fälle denkbar:

Entweder wir gehen soweit und fordern für alle Elektronengeschwindigkeiten zugleich Achromasie, oder wir tun dies nur für zwei bestimmte Geschwindigkeiten. Bei der Durchführung der Betrachtung können wir uns auf den zweiten Fall beschränken; denn der erste Fall muß, falls er überhaupt möglich ist, im Rahmen der Betrachtung des zweiten Falles enthalten sein, da die Forderung des zweiten Falles restlos in der des ersten enthalten ist. Es wird sich überdies zeigen, daß der erste Fall überhaupt nicht erfüllbar ist, sondern daß erwartungsgemäß nur für bestimmte beschränkte Bereiche ausreichende Achromasie zu erzielen ist.

Die Abhängigkeit der Brennweite von der Elektronengeschwindigkeit ist für alle überhaupt möglichen Linsen eine monoton ansteigende Funktion; denn die magnetische und elektrische Empfindlichkeit eines Elektronenstrahles bei Ablenkung ist eine monoton ansteigende Funktion der Elektronengeschwindigkeit. Daraus folgt für jede mögliche Elektronenlinse, die auf elektrischer oder magnetischer Ablenkung beruht, der bekannte Zusammenhang: *Je größer die Elektronengeschwindigkeit u, desto größer die Brennweite f.*

Aus einer Untersuchung aller durch diese Tatsache gegebenen Möglichkeiten folgt, wenn wir uns zunächst auf den Fall beschränken, daß die Entfernung d zwischen den beiden zu kombinierenden Linsen Null ist, daß eine Korrektion des chromatischen Fehlers wie in der Optik nur durch Zusammensetzen einer Sammellinse „S" und einer Zerstreuungslinse „Z" gelingt. Ein Beispiel der Untersuchungsmethode für eine Sammellinse ist in Fig. 1 gezeichnet, die den möglichen Fall für Achromasie, den dazugehörigen Spannungsverlauf für die beiden Linsen und die daraus resultierende wichtige Bedingung veranschaulicht: *In der Nähe des Schwankungsmittelpunktes der Spannung muß die Kurve $f_z(u)$ steiler verlaufen als die Kurve $2 f_s(u)$.* Ein Schwankungsmittelpunkt läßt sich definieren, wenn die Spannungsschwankung beschränkt ist. Wir bezeichnen ihn mit u_0 (Betriebsspannung). Diese Bedingung bedeutet:

$$\frac{\mathrm{d} f_z(u)}{\mathrm{d}\, u} > 2 \frac{\mathrm{d} f_s(u)}{\mathrm{d}\, u} \quad \text{(in der Umgebung von } u_0\text{)} \qquad (1)$$

und

$$f_z(u_0) = 2 f_s(u_0) \tag{1a}$$

(Durch diese Bedingung ist u_0 definiert).

Lassen wir die Bedingung $d = 0$ fallen, so ändert das, wie ähnliche Kombinationsuntersuchungen zeigen, nichts an den eben aufgestellten Bedingungen. Da sich nun einerseits für $d = 0$ die Rechnung einfacher gestaltet und andererseits dieser Fall noch genügend Variationsmöglichkeiten bietet, behalten wir für alle weiteren Untersuchungen die Bedingung $d = 0$ bei, die auch technisch erfüllbar ist.

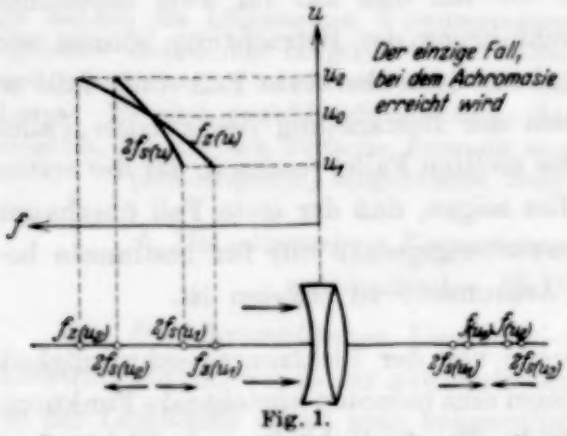

Fig. 1.

Bei Änderung von f_2 in Pfeilrichtung kommen die Bildpunkte von $f_z(u_2)$, nämlich $f(u_1)$ und $f(u_2)$, schließlich zur Deckung, d. h. man erhält Achromasie.

Für eine achromatische Zerstreuungslinse lassen sich entsprechende Beziehungen nicht so leicht aufstellen.

Von besonderer praktischer Bedeutung ist die achromatische *Sammellinse*, da aus den gleichen Gründen wie in der Lichtoptik die Mehrzahl der optischen Systeme Sammellinsen enthält. Im folgenden sei daher für diesen Fall untersucht, welche Bedingungen bei Achromasie erfüllt sein müssen.

II. Spezielle Linsenkombinationen.

Für den Fall der Sammellinse gilt bekanntlich die Beziehung

$$f = \frac{f_z \cdot f_s}{f_z - f_s} \quad (f_z,\ f_s \text{ positiv}). \tag{2}$$

Eine Kombination von zwei magnetischen Linsen ergibt, wie eine Durchrechnung zeigt, keinen Achromaten. Mit zwei elektrischen Linsen läßt sich dagegen Achromasie erreichen, wie leicht zu erkennen ist, wenn man bedenkt, daß bei elektrischen Doppelschichtlinsen die gleichen Gesetze gelten wie bei den Linsen der gewöhnlichen Optik. Da es sich jedoch grundsätzlich empfiehlt, die Verwendung von elektrischen Netzoptiken wegen ihrer bekannten Nachteile auf ein Mindestmaß zu beschränken, wird im folgenden versucht, einen Achromaten aus einer magnetischen und einer elektrischen Linse zusammenzusetzen. Die Brennweite $f_{\text{elektr.}}$ einer

elektrischen Sammel- und Zerstreuungslinse ist für den Fall einer plankonvexen bzw. plankonkaven Linse[1])

$$f_{\text{elektr.}} = \frac{r}{\sqrt{\frac{u_l}{u}+1}-1}, \tag{3}$$

wobei r der Krümmungsradius der Doppelschichtlinse in cm, u_l die Linsenspannung in kV und u die Kilovoltgeschwindigkeit der Elektronen ist. r, u_l, u, f sind dabei immer positiv zu nehmen.

Die Gleichung der magnetischen Sammel- und Zerstreuungslinse ist[1]):

$$f_{\text{magn.}} = c\,(k\,u + u^2), \tag{4}$$

wobei

$$k = 1016\,\text{kV} \quad \text{und} \quad c = \left(\frac{3{,}514 \cdot 1{,}97}{J}\right)^2 d$$

ist; dabei ist d der Durchmesser und J die Amperewindungszahl der magnetischen Linse.

Es sind hier zwei Fälle zu unterscheiden. Im ersten Falle sei die Sammellinse eine elektrische und die Zerstreuungslinse eine magnetische Linse. Dann ist nach (3) und (4):

$$f_s = \frac{r}{\sqrt{\frac{u_l}{u}+1}-1}; \quad f_z = c\,(k\,u + u^2).$$

Nach (1a) und (1) ergibt sich hiermit:

$$c\,(k + u_0)\,u_0 = 2\,\frac{r}{\sqrt{\frac{u_l}{u_0}+1}-1};$$

$$c\,(k + 2\,u_0) > \frac{2\,r}{\left(\sqrt{\frac{u_l}{u_0}+1}-1\right)^2} \cdot \frac{u_l}{\left(2\sqrt{\frac{u_l}{u_0}+1}\right)u_0^2}.$$

Durch Einsetzen der Gleichung in die Ungleichung folgt:

$$1 > \frac{c}{4\,r} \cdot \frac{(k + u_0)^2}{k + 2\,u_0} \cdot \frac{u_l}{\sqrt{\frac{u_l}{u_0}+1}}. \tag{5}$$

Im zweiten Falle sei die Sammellinse eine magnetische und die Zerstreuungslinse eine elektrische Linse. Dann ist:

$$f_s = c\,(k u + u^2); \quad f_z = \frac{r}{\sqrt{\frac{u_l}{u}+1}-1}.$$

[1]) M. Knoll und E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 656, 1932.

Dies ergibt wie oben:

$$\frac{c}{16\,r}\,\frac{(k+u_0)^2}{(k+2\,u_0)}\cdot\frac{u_1}{\sqrt{\frac{u_1}{u_0}+1}}>1. \qquad (6)$$

Die Diskussion der beiden Ungleichungen (5) und (6) soll nach der Rechnung durchgeführt werden.

III. Der Gang der Rechnung für die achromatische Zerstreuungs- und Sammellinse.

Zur Bestimmung eines Achromaten bestehen zwei, aber nur rechnerisch verschiedene Möglichkeiten. Handelt es sich darum, für eine ganz bestimmte Elektronengeschwindigkeit u_0 bestmögliche Achromasie zu erzielen, so benutzen wir die „Extremwertrechnung". Soll sich dagegen die Korrektion über einen ganz bestimmten Spannungs*bereich*, von u_1 bis u_2, erstrecken, so benutzen wir die „Differenzenrechnung".

1. Extremwertrechnung. Es wird angenommen, daß in der Nähe eines Extremwertes von $f(u)$ sich f nur wenig mit u ändert. Bei der Rechnung wird die zum Extremwert gehörige Spannung u bestimmt. Diese drückt sich durch die Linsenkonstanten aus. Ist das u des Extremwertes vorgegeben, also die Spannung, in deren Umgebung die Brennweite nur wenig schwanken soll, dann stellt die letzte Beziehung eine Beziehung zwischen den Linsenkonstanten dar. Da wir mindestens zwei Linsenkonstanten zur Verfügung haben und nur eine Gleichung zwischen ihnen, so können wir noch immer eine Konstante so wählen, daß das Gesamtsystem eine ganz bestimmte Brennweite erhält.

2. Differenzenrechnung. Es wird verlangt, daß die Brennweite des Gesamtsystems für zwei Spannungen u_1 und u_2 übereinstimmt. Aus dieser Bedingung folgt, wie oben, eine Beziehung zwischen den Linsenkonstanten. Ist die Funktion $f(u)$ in dem Bereich $<u_1, u_2>$ beschränkt (nur dann sind die erhaltenen Linsenkonstanten brauchbar), dann existiert in diesem Bereich immer ein Wert, für den $\mathrm{d}f/\mathrm{d}u = 0$ wird (Stetigkeit der Funktion f wird aus physikalischen Gründen vorausgesetzt). An dieser Stelle ist für die Differenzenrechnung die Bedingung der Extremwertrechnung erfüllt. Also müssen sich für diesen Wert aus beiden Rechnungen die gleichen Linsenkonstanten ergeben.

Die gesamten Ergebnisse der Rechnung zerfallen, je nachdem, ob u_0 oder u_1 und u_2 (s. oben) gegeben ist, in zwei Teile: Der erste enthält die Ergebnisse der „Extremwertrechnung", der zweite die der „Differenzenrechnung". Ergibt sich für f ein negativer Wert, so liegt eine achromatische

Zerstreuungslinse vor, erhalten wir aber ein positives f, so entspricht diesem eine achromatische Sammellinse.

Die Rechnung wurde ausgeführt für eine elektrische Linse als Zerstreuungslinse und eine magnetische als Sammellinse. Die gleiche Rechnung gilt für den umgekehrten Fall, nur ergibt dann ein negatives f eine Sammellinse und ein positives f eine Zerstreuungslinse; denn hier ändert sich in der Grundformel beim Einsetzen der Brennweite nur das Vorzeichen des Nenners.

Für die Rechnung sind in den meisten Fällen u_0 (bzw. u_1, u_2) und f gegeben. Dann lassen sich nach Formel (9) und (8) die Linsenkonstanten u_l und c berechnen.

Zusammenstellung der wichtigsten Gleichungen.

	(a) u_0 vorgegeben	(b) u_1, u_2 vorgegeben
Ausgangsbedingung (7)	$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}u} = 0$	$f(u_1) = f(u_2)$
Aus (7) folgende Beziehung (8) zwischen den Linsenkonstanten	$c = \frac{2r(k+2u_0)}{u_l(k+u_0)^2}\sqrt{\frac{u_l}{u_0}+1}$	$c = \frac{u_1-u_2}{u_1 \cdot u_2 k} \cdot \frac{r}{\sqrt{\frac{u_l}{u_2}+1}-\sqrt{\frac{u_l}{u_1}+1}}$
u_l als Funktion von f (9), abgeleitet aus (2) und (8)	$u_l = 2u_0\Phi\left(1+\sqrt{1+\frac{1}{\Phi}}\right)$ $\left(\Phi = \frac{r^2}{f^2}+\frac{2r}{f}\right)$	$u_l = 2\Phi\left\{\frac{u_1+u_2}{2}+\sqrt{u_1 \cdot u_2\left(1+\frac{1}{\Phi}\right)}\right\}$ $\left(\Phi = \frac{r^2}{f^2}+\frac{2r}{f}\right)$
f als Funktion von u_l (10)	$f = \frac{2r\frac{u_0}{u_l}\sqrt{\frac{u_l}{u_0}+1}}{1+2\frac{u_0}{u_l}\left(1-\sqrt{\frac{u_l}{u_0}+1}\right)}$	

Diskussion der Ergebnisse.

Die Diskussion zeigt:

Eine achromatische Sammellinse setzt sich aus einer magnetischen Zerstreuungslinse und einer elektrischen Sammellinse zusammen; eine achromatische Zerstreuungslinse setzt sich aus einer magnetischen Sammellinse und einer elektrischen Zerstreuungslinse zusammen.

Zum Nachweis dienen die Kriterien (5) und (6). Ungleichung (5) enthält die Bedingung, unter der eine magnetische Zerstreuungslinse und eine elektrische Sammellinse eine achromatische Sammellinse ergeben. Setzen wir c aus (8) in die Ungleichung ein, so ist zu erkennen, daß tatsächlich eine Sammellinse möglich ist; denn man erhält $1 > \frac{1}{2}$. Dagegen gibt die

Kombination von magnetischer Sammellinse und elektrischer Zerstreuungslinse keine achromatische Sammellinse, sondern, wie aus der Rechnung ersichtlich ist (f wird negativ), eine achromatische Zerstreuungslinse.

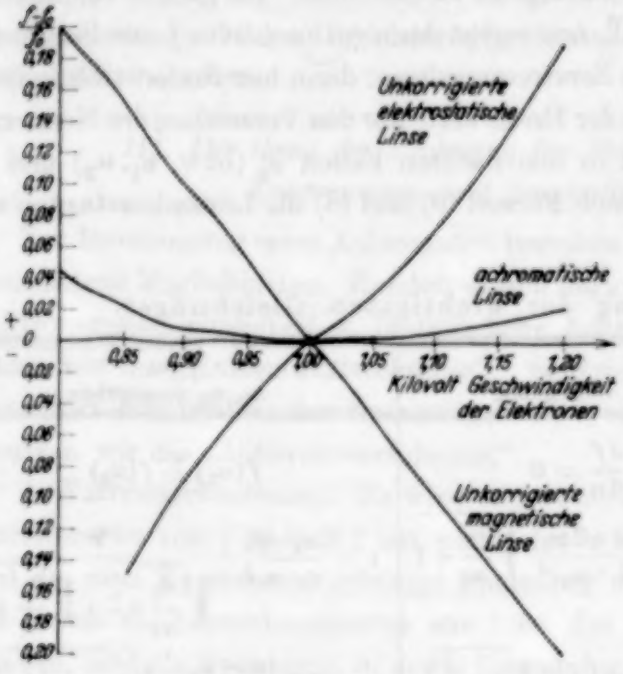
Unkorrigierte elektrostatische Linse
achromatische Linse
Unkorrigierte magnetische Linse
0,85 0,90 0,95 1,00 1,05 1,10 1,15 1,20
Kilovolt Geschwindigkeit der Elektronen

Fig. 2.
Prozentuale Brennweitenabweichungen für eine achromatische Sammellinse. $u_0 = 1$ kV, $f_0 = 50$ cm.

Wie die berechnete Kurve (Fig. 2) und die folgenden Daten zeigen, ist die achromatische Korrektion ausgezeichnet: Für 5% Spannungsschwankung ist die Brennweitenschwankung bei beiden Rechnungsmethoden für die korrigierte Linse kleiner als 0,2%. Für die unkorrigierten Linsen hat die Brennweitenschwankung dagegen etwa die Größe der Spannungsschwankung, also ungefähr 5%.

Um eine achromatische Sammellinse zu konstruieren, braucht man, wie die vorstehende Rechnung zeigt, eine magnetische Zerstreuungslinse. Eine solche hatte man bisher noch nicht konstruiert, da sie nicht benötigt wurde. Die in Fig. 3 skizzierte magnetische Zerstreuungslinse wurde speziell für die achromatische Sammellinse entwickelt. Es gibt natürlich noch eine Reihe anderer Ausführungsmöglichkeiten, die das gemeinsame bekannte Merkmal aufweisen, daß sie mit einer Eisenkapselung versehen sind, die nur außen durch einen in axialer Richtung kurzen eisenfreien ringförmigen Schlitz unterbrochen ist. Die achsennächsten Strahlen, die „Nullstrahlen", werden dabei, ähnlich wie z. B. beim Spiegelteleskop, ausgeblendet.

Die praktische Ausführung der beiden möglichen achromatischen Linsen ist in Fig. 3 und 4 dargestellt.

Für wirksame Mitarbeit an dieser Untersuchung bin ich den Herren J. Hennig und A. Thomescheit zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Der chromatische Fehler einer Linse wird optisch und elektronenoptisch durch die Brennweitenschwankung definiert. Elektronenoptisch

wird die Brennweitenschwankung bestimmt durch die Abhängigkeit der Brennweite von der Elektronengeschwindigkeit, und zwar ist die Brennweite eine monoton ansteigende Funktion der Elektronengeschwindigkeit.

Fig. 3.
Achromatische Sammellinse, bestehend aus magnetischer Zerstreuungslinse und elektrischer Sammellinse.

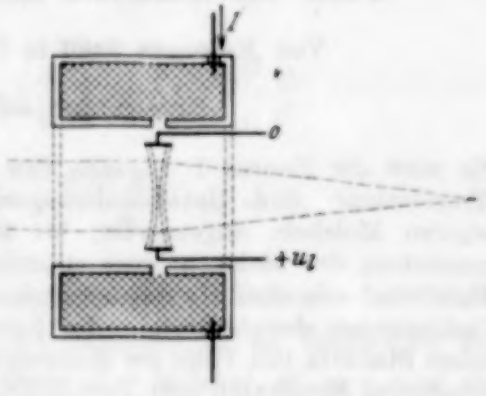

Fig. 4.
Achromatische Zerstreuungslinse, bestehend aus magnetischer Sammellinse und elektrischer Zerstreuungslinse.

2. Aus diesem Satz werden für die achromatische Sammellinse zwei Bedingungen von der Form $\frac{\mathrm{d}\, f_s(u_0)}{\mathrm{d}\, u} > 2\frac{\mathrm{d}\, f_s(u_0)}{\mathrm{d}\, u}$ und $f_s(u_0) = 2 f_s(u_0)$ hergeleitet.

3. Aus diesen Bedingungen ergibt sich, daß zur Konstruktion einer achromatischen Sammellinse eine magnetische Zerstreuungslinse und eine elektrische Sammellinse genügt, daß dagegen zur Konstruktion einer achromatischen Zerstreuungslinse eine magnetische Sammellinse und eine elektrische Zerstreuungslinse genügt.

4. Die zur Berechnung elektronenoptischer Achromate erforderlichen Gleichungen werden angegeben und ihre Herleitung angedeutet.

5. Die in der Rechnung erwähnte magnetische *Zerstreuungs*linse ist physikalisch möglich und technisch ausführbar.

Über die Statistik der mehratomigen Gase[1]).

Von **Koloman Széll** in Cluj-Kolozsvár-Klausenburg.

(Eingegangen am 20. Oktober 1933.)

Es wird die Fermi-Diracsche bzw. Bose-Einsteinsche Statistik auf die Translations- und Rotationsbewegung derjenigen mehratomigen Gase von starren Molekeln angewendet, bei welchen von den drei Hauptträgheitsmomenten der Molekeln zwei einander gleich sind; im zweiten untersuchten Falle sind alle drei Hauptträgheitsmomente einander gleich. Es werden die Bedingungen des Auftretens der Fermi-Diracschen bzw. Bose-Einsteinschen Statistik mit Hilfe der Eulerschen Summenformel berechnet. Nach den erhaltenen Resultaten tritt Fermi-Diracsche bzw. Bose-Einsteinsche Entartung bei den mehratomigen Gasen von starren Molekeln nicht auf.

Bei der Berechnung der bei tiefster Temperatur betrachteten spezifischen Wärmen der Gase, in welchen die Schwingungen der Atome vernachlässigt werden können, muß die Frage untersucht werden, durch welche Statistik das Verhalten der Gase *von starren Molekeln* beschrieben werden kann. Der Verfasser hat sich in einer früheren Arbeit[2]) mit dieser Frage bei den zweiatomigen Gasen beschäftigt. Er hat die Fermi-Diracsche bzw. Bose-Einsteinsche (kurz F.-D. bzw. B.-E.) Statistik auf die Translations- und Rotationsbewegung der zweiatomigen Gase von starren Molekeln angewendet und hat die Bedingungen des Auftretens der F.-D.- bzw. B.-E.-schen Entartung berechnet. In der vorliegenden Arbeit wird dieselbe Frage bei den mehratomigen Gasen von starren Molekeln untersucht, bei welchen von den drei Hauptträgheitsmomenten der Molekeln zwei einander gleich sind; im zweiten untersuchten Falle sind alle drei Hauptträgheitsmomente einander gleich.

Ich rechne auf zwei Wegen, erstens mit Hilfe der Wellenmechanik, zweitens auf Grund der Planckschen Untersuchungen über die physikalische Struktur des Phasenraumes.

§ 1. Auf Grund der Wellenmechanik bestimmen wir auf folgende Weise die F.-D.- bzw. B.-E.-sche Verteilungsfunktion:

---

[1]) Aus einer der ungarischen Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 12. Juni 1933 vorgelegten Arbeit des Verfassers.

[2]) K. Széll, ZS. f. Phys. **84**, 112, 1933. Einen Druckfehler in dieser Arbeit will ich an dieser Stelle ausbessern. Auf der Seite 118, in dem letzten Abschnitt muß e^{-a} statt e^{a} geschrieben werden.

Die räumlichen Verteilungen der Schwingungsamplituden werden durch die Gleichungen

$$\Delta\,\psi_t + \frac{8\pi^2 m E_t}{h^2}\,\psi_t = 0 \tag{1}$$

bzw.

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi_r}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi_r}{\partial\varphi^2} + \left(\frac{A}{C} + \operatorname{cotg}^2\vartheta\right)\frac{\partial^2\psi_r}{\partial\chi^2}$$

$$- \frac{2\cos\vartheta}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi_r}{\partial\varphi\,\partial\chi} + \frac{8\pi^2 A E_r}{h^2}\psi_r = 0, \tag{2}$$

angegeben, wo ψ_t bzw. E_t die Wellenfunktion bzw. Energie der Translationsbewegung des Schwerpunktes der Molekel, ψ_r, E_r diejenigen der Molekelrotation bedeuten, m ist die Masse der Molekel, ϑ, φ, χ sind die Eulerschen (Nutations-, Präzessions-, Eigendrehungswinkel) Winkel, $A = B$, $C\,(A > C)$ bedeuten die zum Schwerpunkt gehörigen Hauptträgheitsmomente. Die Lösung[1]) der Gleichung (2)

$$\psi_r = N\,t^{d/2}(1-t)^{s/2}\,F(-p,\,1+d+s+p,\,1+d,\,t)\,e^{i\lambda\varphi + in\chi}, \tag{3}$$

wo N einen Normierungsfaktor bedeutet,

$$t = \tfrac{1}{2}(1-\cos\vartheta),\quad d = |\lambda - n|,\quad s = |\lambda + n|,$$

$F(-p,\,1+d+s+p,\,1+d,\,t)$ ist die hypergeometrische Reihe.

$$E_r = E_{jn} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{j(j+1)}{A} + \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\right]n^2, \tag{4}$$

$$j = 0, 1, 2 \ldots \infty,$$
$$\lambda = -\infty \ldots -1, 0, 1, 2 \ldots \infty,$$
$$n = -\infty \ldots -1, 0, 1, 2 \ldots \infty,$$
$$|\lambda| \leqq j,\quad |n| \leqq j.$$

Bei einer gegebenen Rotationsenergie, d. h. bei gegebenen Quantenzahlen j und n gibt es somit $2j+1$ verschiedene Rotationswellenfunktionen. Für die Eigenfunktion der starren Molekel erhalten wir

$$\varphi = \psi_t\,\psi_r\,e^{\frac{2\pi i}{h}(E_t + E_r)t}$$

[1]) Siehe z. B. A. E. Ruark and H. C. Urey, Atoms, molecules and quanta S. 671, 1930.

§ 2. Im Intervall ΔE_i der Translationsenergie eines Molekelschwerpunktes bei gegebener, durch Quantenzahlen j und n bestimmten Rotationsenergie kann eine Molekel sich auf

$$A_{ijn} = (2j+1)\frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{E_i}\,\Delta E_i \tag{5}$$

verschiedene Weisen anordnen.

Die Anzahl der Molekeln N_{ijn}, die im Intervall A_{ijn} liegen, beträgt im F.-D.-schen Falle nach den bekannten Methoden[1])

$$N_{ijn} = \frac{A_{ijn}}{e^{a+b(E_i+E_{jn})}+1}, \tag{6}$$

im B.-E.-schen Falle ist

$$N_{ijn} = \frac{A_{ijn}}{e^{a+b(E_i+E_{jn})}-1}, \qquad b = \frac{1}{kT}. \tag{7}$$

§ 3. Auf Grund der Planckschen Untersuchungen über die physikalische Struktur des Phasenraumes eines um einen festen Punkt rotierenden starren Körpers können wir die Verteilungsfunktion auf folgende Weise berechnen:

Nach den Planckschen Untersuchungen müssen wir diejenigen Funktionen g, g' der Koordinaten und Impulskoordinaten bestimmen, welche, in die Gleichungen

$$g = nh, \quad g' = n'h$$

eingesetzt, die ausgezeichneten Bewegungen oder die sogenannten statischen Bahnen liefern. Das Elementargebiet, welches von den Hyperflächen $g = \text{const}$, $g + dg = \text{const}$, $g' = \text{const}$, $g' + dg' = \text{const}$ begrenzt wird, ist

$$dG = \int\int\int\int\int\int d\vartheta\, d\psi\, d\chi\, dp_\vartheta\, dp_\psi\, dp_\chi = dg\, dg'^2. \tag{8}$$

Der Wert von dG in der ersten Arbeit[2]) von Planck war nicht richtig. In einer späteren Arbeit[3]) hat Planck mit Hilfe der Adiabatenhypothese den richtigen Wert von dG für den Fall berechnet, daß die drei Hauptträgheitsmomente voneinander verschieden sind.

Wenn zwei von den drei Hauptträgheitsmomenten der Molekeln einander gleich sind, verfahren wir auf folgende Weise:

---

[1]) K. Széll, ZS. f. Phys. **84**, 113, § 2, 1933.
[2]) M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, 407, 1916.
[3]) M. Planck, Berl. Ber. 1918, S. 1166.

Die Komponenten der augenblicklichen Drehungsgeschwindigkeit in bezug auf die zum Schwerpunkt gehörigen Hauptträgheitsachsen sind:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \sin\vartheta \sin\chi\, \dot{\psi} + \cos\chi\, \dot{\vartheta} \\ \beta &= \sin\vartheta \cos\chi\, \dot{\psi} - \sin\chi\, \dot{\vartheta} \\ \gamma &= \cos\vartheta\, \dot{\psi} + \dot{\chi}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Aus dem Ausdruck der Rotationsenergie

$$E_r = \tfrac{1}{2}\{A(\alpha^2 + \beta^2) + C\gamma^2\}$$

sind die Impulskoordinaten:

$$\left.\begin{aligned} p_\vartheta &= A\alpha\cos\chi - A\beta\sin\chi, \\ p_\psi &= A\alpha\sin\vartheta\sin\chi + A\beta\sin\vartheta\cos\chi + C\gamma\cos\vartheta, \\ p_\chi &= C\gamma. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Setzen wir in der Gleichung (8) statt $p_\vartheta\, p_\psi\, p_\chi$ die Integrationsvariablen α, β, γ ein, so ergibt sich mit Ausrechnung der Funktionaldeterminante:

$$\mathrm{d}G = 8\pi^2 A^2 C \int\int\int \mathrm{d}\alpha\, \mathrm{d}\beta\, \mathrm{d}\gamma. \tag{11}$$

Wir benutzen statt α, β, γ als Integrationsvariable

$$\left.\begin{aligned} 2E_r &= A(\alpha^2 + \beta^2) + C\gamma^2, \\ v &= A^2(\alpha^2 + \beta^2) + C^2\gamma^2 \\ \varepsilon &= \operatorname{arctg}\frac{\beta}{\alpha}, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

wo v das Quadrat des gesamten Drehimpulses bedeutet. Für die Funktionaldeterminante ergibt sich dann

$$F = \frac{1}{\begin{vmatrix} \frac{\partial 2E_r}{\partial\alpha} & \frac{\partial 2E_r}{\partial\beta} & \frac{\partial 2E_r}{\partial\gamma} \\ \frac{\partial v}{\partial\alpha} & \frac{\partial v}{\partial\beta} & \frac{\partial v}{\partial\gamma} \\ \frac{\partial\varepsilon}{\partial\alpha} & \frac{\partial\varepsilon}{\partial\beta} & \frac{\partial\varepsilon}{\partial\gamma} \end{vmatrix}} = \frac{1}{4AC(A-C)}\sqrt{\frac{C(A-C)}{2AE_r - v}}.$$

Durch die Substitution

$$\mathrm{d}\sqrt{2AE_r - v} = \frac{A\,\mathrm{d}E_r}{\sqrt{2AE_r - v}}$$

und durch Integration über ε von 0 bis 2π erhalten wir

$$\mathrm{d}G = 8\pi^3\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}\sqrt{\frac{C(2AE_r - v)}{A - C}}. \tag{13}$$

Aus dieser Gleichung folgt

$$g = 2\pi \sqrt{\frac{C(2AE_r - v)}{A - C}} = nh, \tag{14}$$

$$g'^2 = 4\pi^2 v = (jh)^2. \tag{15}$$

Diese die Zellen des Phasenraumes bestimmenden Gleichungen genügen der Forderung der Adiabatenhypothese, daß die Quantenfunktionen g und g' gegen jede unendlich langsame adiabatische reversible Beeinflussung des Systems invariant sind. Nach der Planckschen Untersuchung ist v, d. h. g' adiabatisch invariant. Nach P. Hertz[1]) ist auch dG adiabatisch invariant, folglich ist auf Grund der Gleichung (8) auch g adiabatisch invariant.

Aus (14), (15) ergibt sich:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2}\left|\frac{j^2}{A} + \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\right| n^2. \tag{16}$$

In der Gleichung

$$2AE_r - v = C(A - C)\gamma^2$$

kann γ positiv und negativ sein, somit kann n in (14) eine positive oder negative Zahl sein. $|n| \leqq j$, $n = j$ im Falle $v = 2CE_r$. Das statistische Gewicht von j ist nach (15): $2j + 1$.

Der auf Grund dieser Folgerungen berechnete Wert von A_{ijn} stimmt mit der Gleichung (5) überein.

§ 4. Die Bedingungen der F.-D.- bzw. B.-E.-schen Entartung können aus den Gleichungen (6), (7) bestimmt werden. Wenn $e^a \gg 1$ ist, erhalten wir aus (6), (7)

$$N = \sum_i \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=|n|}^{\infty} N_{ijn} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3} e^{-a} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=|n|}^{\infty} (2j+1) e^{-\sigma_1 j(j+1) - \sigma_2 n^2}, \tag{17}$$

wo

$$\sigma_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 AkT}, \qquad \sigma_2 = \frac{h^2}{8\pi^2 kT}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right). \tag{18}$$

Die auf die j und n bezügliche Summierung berechnen wir mit der Eulerschen Summenformel[2]). Die Restglieder der Eulerschen Summen-

[1]) P. Hertz, Ann. d. Phys. **33**, 225, 537, § 11, 1910.

[2]) $$\sum_{\nu=0}^{n} f(\nu) = \int_0^n f(x)\,dx + \frac{f(n) + f(0)}{2} + R_n, \quad R_n = -\int_0^n \vartheta(x) f'(x)\,dx,$$

wo $f(\nu)$ eine für $\nu \geqq 0$ definierte, beliebig oft differenzierbare Funktion bezeichnet. $\vartheta(x) = [x] - x + 1/2$, wenn $[x]$ bei dem Summieren die größte ganze Zahl bezeichnet, die nicht größer ist als n. $|\vartheta(x)| \leq 1/2$. Siehe z. B. Riemann-Weber, Differentialgleichungen der Physik I, S. 30, 1925.

gleichungen können wegen ihrer kleinen Werte vernachlässigt werden. In (17) ist

$$\sum_{j=|n|}^{\infty} = \sum_{j=0}^{\infty} - \sum_{j=0}^{|n|}.$$

Substituieren wir in der Eulerschen Gleichung erst $j + \frac{1}{2} = y$, später $\sigma_1 y^2 = x$, so erhalten wir

$$\sum_{j=0}^{|n|} (2j+1) e^{-\sigma_1 j(j+1)} = \frac{-e^{\frac{\sigma_1}{4}}}{\sigma_1} e^{-\sigma_1 (|n|+1/2)^2} + \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1 + (2|n|+1) e^{-\sigma_1 |n|(|n|+1)}}{2}, \quad (19)$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\sigma_1 j(j+1)} = \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\sigma_1 j(j+1)} \, dj + \frac{1}{2} = \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{2}. \quad (20)$$

Auf Grund der Gleichungen (19), (20) ist

$$\sum_{j=|n|}^{\infty} (2j+1) e^{-\sigma_1 j(j+1)} = \frac{e^{\frac{\sigma_1}{4}}}{\sigma_1} e^{-\sigma_1 (|n|+1/2)^2} - \frac{(2|n|+1) e^{-\sigma_1 |n|(|n|+1)}}{2}. \quad (21)$$

Somit wird in (17)

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=|n|}^{\infty} (2j+1) e^{-\sigma_1 j(j+1) - \sigma_2 n^2}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{2 e^{\frac{\sigma_1}{4}}}{\sigma_1} e^{-\sigma_1 (n+1/2)^2 - \sigma_2 n^2} - (2n+1) \, e^{-\sigma_1 (n^2+n) - \sigma_2 n^2} \right) - \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{2}. \quad (22)$$

Mit zulässigen Vernachlässigungen ergibt sich

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=|n|}^{\infty} (2j+1) \, e^{-\sigma_1 j(j+1) - \sigma_2 n^2}$$

$$= \frac{2}{\sigma_1} \int_0^{\infty} e^{-(\sigma_1 + \sigma_2) n^2} \, dn - \int_0^{\infty} (2n+1) \, e^{-(\sigma_1 + \sigma_2) n^2} \, dn, \quad (22a)$$

$$= \frac{(2 - \sigma_1)\sqrt{\pi}}{2 \sigma_1 \sqrt{\sigma_1 + \sigma_2}} - \frac{1}{\sigma_1 + \sigma_2}. \quad (22b)$$

Aus (17) folgt mit Hilfe von (22b)

$$e^a = \frac{V}{N} \frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} \left\{ \frac{(2 - \sigma_1)\sqrt{\pi}}{2 \sigma_1 \sqrt{\sigma_1 + \sigma_2}} - \frac{1}{\sigma_1 + \sigma_2} \right\}. \quad (23)$$

§ 5. Bei manchen mehratomigen Gasen, so bei dem Methan, sind alle drei Hauptträgheitsmomente der Molekel einander gleich. In diesem Falle erhalten wir statt (4)

$$E_r = E_j = \frac{h^2 j (j+1)}{8 \pi^2 A}, \tag{24}$$

statt (5)

$$A_{ij} = (2j+1)^2 \frac{2 \pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_i}\, \Delta E_i \tag{25}$$

und statt (6), (7)

$$N_{ij} = \frac{A_{ij}}{e^{a + b (E_i + E_j)} + 1} \tag{26}$$

bzw.

$$N_{ij} = \frac{A_{ij}}{e^{a + b (E_i + E_j)} - 1}, \qquad b = \frac{1}{k T}. \tag{27}$$

Nach den Planckschen Untersuchungen sind, im Falle der drei gleichen Hauptträgheitsmomente, die drei Freiheitsgrade kohärent. Das Volumen des durch die Quantenzahlen 0 und n bestimmten Phasenraumes ist:

$$G = {}^4/_3 (nh)^3.$$

Das Volumen der n-ten Zelle ist:

$$G_n = {}^4/_3 (3n^2 + 3n + 1) h^3,$$

das statistische Gewicht der n-ten Zelle beträgt (im Vergleich zu der 0-ten Zelle)

$$p_n = 3n^2 + 3n + 1. \tag{28}$$

Dieser Wert des statistischen Gewichtes unterscheidet sich in einem Faktor von dem in Gleichung (25) auftretenden Werte: $(2n+1)^2$.

Auf Grund von (26), (27) ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} N = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} N_{ij} &= \frac{(2 \pi m k T)^{3/2} V}{h^3} e^{-a} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)^2 e^{-\sigma j (j+1)}, \\ \sigma &= \frac{h^2}{8 \pi^2 A k T}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

$$\left.\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)^2 e^{-\sigma j (j+1)} &= \int_0^{\infty} (2j+1)^2 e^{-\sigma j (j+1)} \mathrm{d}j + \frac{1}{2} \\ &= \frac{e^{\frac{\sigma}{4}}}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} - \frac{e^{\sigma (\frac{1}{4} - \vartheta_1^2)}}{6} + \frac{1}{2}, \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

wo ϑ_1 zwischen 0 und $\frac{1}{2}$ liegt.

Aus (29), (30) folgt

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N}\frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3}\left\{\frac{e^{\frac{\sigma}{4}}}{\sigma}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} - \frac{e^{\sigma\left(\frac{1}{4}-\vartheta_1^2\right)}}{6} + \frac{1}{2}\right\}. \tag{31}$$

Auf Grund der Planckschen Untersuchungen mit Anwendung von (28) folgt, indem wir $E_r = \frac{h^2 j^2}{8\pi^2 A}$ schreiben,

$$e^{\alpha} = \frac{V}{N}\frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3}\left\{\frac{3}{4\sigma}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} + \frac{3}{2\sigma} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} + \frac{1}{2}\right\}. \tag{32}$$

§ 6. Auf Grund der erhaltenen Resultate [(23), (31), (32)] können wir folgendes feststellen:

Wenn die F.-D.- bzw. B.-E.-sche Entartung bei den Translationskoordinaten der Molekelschwerpunkte auftritt $\left(\text{d. h.} \frac{V}{N}\frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} < 1 \text{ ist}\right)$, tritt sie auch bei den Rotationskoordinaten auf. Bei den mehratomigen Gasen aber ist auch bei den (für Rotationswärme) möglichen tiefsten Temperaturen $e^{\alpha} > 1$ (vgl. die Werte der Molekulargewichte und die kritische Temperaturen), deshalb tritt die F.-D.- bzw. B.-E.-schen Entartung weder bei der Translations- noch bei der Rotationsbewegung auf.

Zur stationären Behandlung der elastischen Streuung sehr schneller Elektronen.

Von **Fritz Sauter** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 22. Oktober 1933.)

Die bekannte Methode, welche von Born mit Erfolg auf die Behandlung der elastischen Streuung von Elektronen an statischen Kraftfeldern nach der unrelativistischen Wellenmechanik angewandt wurde, läßt sich, wie in der folgenden Bemerkung gezeigt werden soll, auch in der relativistischen Wellenmechanik durchführen. Wenn auch hier keine wesentlich neuen Resultate abgeleitet werden, so dürften die Rechnungen wegen ihrer großen Einfachheit vielleicht doch von Interesse sein.

Wir gehen von der Dirac-Gleichung in der Form

$$\left\{\sum_{\nu=1}^{3}\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu}-\gamma_4\frac{E-V}{\hbar c}+\frac{mc}{\hbar}\right\}\psi=0 \tag{1}$$

aus, mit der willkürlichen Potentialfunktion V, und versuchen sie durch die Reihe

$$\psi=\psi_0+\psi_1+\cdots \tag{2}$$

zu lösen. ψ_0 soll dabei eine ebene Welle darstellen, also die Form

$$\psi_0=a\,e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})} \tag{3}$$

besitzen. Für die ψ_n erhält man auf Grund der Differentialgleichung (1) die Rekursionsformel

$$\left\{\sum\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu}-\gamma_4\frac{E}{\hbar c}+\frac{mc}{\hbar}\right\}\psi_n=-\gamma_4\frac{V}{\hbar c}\psi_{n-1}, \tag{4}$$

die sich leicht nach ψ_n auflösen läßt. Zu diesem Zwecke wenden wir auf beide Seiten von (4) den Operator $\left\{\sum\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu}-\gamma_4\frac{E}{\hbar c}-\frac{mc}{\hbar}\right\}$ an und erhalten so die Gleichung

$$\left\{\Delta+\frac{E^2-m^2c^4}{\hbar^2c^2}\right\}\psi_n\equiv\left\{\Delta+\frac{p^2}{\hbar^2}\right\}\psi_n$$

$$=-\frac{1}{\hbar c}\left\{\sum\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu}-\gamma_4\frac{E}{\hbar c}-\frac{mc}{\hbar}\right\}\gamma_4 V\psi_{n-1}, \tag{4a}$$

welche sich in bekannter Weise integrieren läßt und die Lösung

$$\psi_n(\mathfrak{R})=\frac{1}{4\pi\hbar c}\int\frac{e^{+\frac{i}{\hbar}p|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}|}}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}|}\left\{\sum\gamma_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu}-\gamma_4\frac{E}{\hbar c}-\frac{mc}{\hbar}\right\}\gamma_4 V\psi_{n-1}\,d\tau \tag{5}$$

besitzt. Dabei bedeutet $\mathfrak{R} \equiv [X_1, X_2, X_3]$ den Ortsvektor des Aufpunktes, $\mathfrak{r} \equiv [x_1, x_2, x_3]$ den des Integrationspunktes. Das Vorzeichen in der e-Potenz wurde dabei so gewählt, daß (5) in großer Entfernung vom Streuzentrum eine auslaufende Kugelwelle darstellt. Wälzt man hier die Differentiation auf den ersten Faktor im Integranden und berücksichtigt die Beziehung $\frac{\partial}{\partial x_\nu} f(\mathfrak{R}-\mathfrak{r}) = -\frac{\partial}{\partial X_\nu} f(\mathfrak{R}-\mathfrak{r})$, so kann man (5) auch in der Form

$$\psi_n(\mathfrak{R}) = \frac{1}{4\pi\hbar c}\left\{\sum \gamma_\nu \frac{\partial}{\partial X_\nu} - \gamma_4 \frac{E}{\hbar c} - \frac{mc}{\hbar}\right\}\gamma_4 \int \frac{e^{+\frac{ip}{\hbar}|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}|}}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}|} V \psi_{n-1} d\tau \quad (6)$$

anschreiben.

Wir wollen uns im folgenden auf die erste Näherung, also auf die Berechnung von ψ_1 beschränken. Zur Bestimmung der Streuwahrscheinlichkeit ist lediglich die Kenntnis dieser Funktion für große Entfernungen vom Streuzentrum erforderlich. Für große R gilt angenähert

$$\int \frac{e^{\frac{ip}{\hbar}|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}|}}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}|} V \psi_0 \to a \frac{e^{\frac{ipR}{\hbar}}}{R} \int V e^{\frac{ip}{\hbar}(\mathfrak{e}-\mathfrak{n},\mathfrak{r})} d\tau. \quad (7)$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{n}$ den Einheitsvektor in der Beobachtungsrichtung, $\mathfrak{e} = \mathfrak{p}/p$ den in der Primärstrahlrichtung. Führt man noch die Differentiation nach X_ν aus, so erhält man den für große R gültigen Ausdruck

$$\psi_1 \to \frac{1}{4\pi\hbar^2 c^2} \frac{e^{\frac{ipR}{\hbar}}}{R} \{icp(\mathfrak{n}\vec{\gamma}) - \gamma_4 E - mc^2\}\gamma_4 a \int V e^{\frac{ip}{\hbar}(\mathfrak{e}-\mathfrak{n},\mathfrak{r})} d\tau. \quad (8)$$

Da wegen (1) für die Amplitude a die Gleichung

$$\{icp(\mathfrak{e}\vec{\gamma}) - \gamma_4 E + mc^2\} a = 0 \quad (9)$$

besteht, so kann man (8) auch in der Form

$$\psi_1 \to \frac{1}{4\pi\hbar^2 c^2} \frac{e^{\frac{ipR}{\hbar}}}{R} \{-2E + icp(\mathfrak{n}-\mathfrak{e},\vec{\gamma})\gamma_4\} a \int V e^{\frac{ip}{\hbar}(\mathfrak{e}-\mathfrak{n},\mathfrak{r})} d\tau \quad (10)$$

anschreiben.

Die Streuintensität, also die Zahl der in der Richtung $\mathfrak{n}$ durch das Quadratzentimeter im Abstand R vom Streuzentrum pro Sekunde hindurchtretenden Elektronen, ergibt sich hier bekanntlich aus der Beziehung

$$J = ic(\overline{\psi}(\mathfrak{n}\vec{\gamma})\psi) \to v(\overline{\psi}_1 \gamma_4 \psi_1). \quad (11)$$

Durch Einführung des Ausdruckes (10) erhält man bei Berücksichtigung von (9)

$$J = \frac{v}{(4\pi\hbar^2 c^2)^2}\,\frac{1}{R^2}\left(4E^2 - 2p^2c^2\left(1-(\mathfrak{e}\,\mathfrak{n})\right)\right)(\bar{a}\,\gamma_4\,a)\left|\int V e^{\frac{i}{\hbar}p\,(\mathfrak{e}-\mathfrak{n},\,\mathfrak{r})}\,\mathrm{d}\,\tau\right|^2. \quad (12)$$

Da die Primärintensität gegeben wird durch

$$J_0 = v\,(\bar{a}\,\gamma_4\,a), \quad (13)$$

so kann man (12) auch in der endgültigen Form [mit $(\mathfrak{e}\,\mathfrak{n}) = \cos\vartheta$]

$$J = \frac{J_0}{R^2}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{1-\beta^2\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{1-\beta^2}\left|\int V e^{\frac{i}{\hbar}p\,(\mathfrak{e}-\mathfrak{n},\,\mathfrak{r})}\,\mathrm{d}\,\tau\right|^2 \quad (14)$$

anschreiben. Dieser Ausdruck stimmt mit den an anderen Orten[1]) abgeleiteten Werten überein. Im Fall des Coulombfeldes $V = -Ze^2/r$ erhält man die bekannte, relativistisch korrigierte Rutherford-Formel

$$J = \frac{J_0}{R^2}\left(\frac{e^2 Z}{2mv^2}\right)^2 \frac{(1-\beta^2)\left(1-\beta^2\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)}{\sin^4\frac{\vartheta}{2}}. \quad (15)$$

Man erkennt übrigens an (14) wieder, daß in erster Näherung der Elektronenspin keinen Einfluß auf die Streuung besitzt.

Berlin-Charlottenburg, Institut für theor. Physik der Techn. Hochschule.

---

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929; F. Sauter, Ann. d. Phys. **18**, 61, 1933.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die allgemeinen Bedingungen für die Glimmentladung ohne Kathodenfall und Dunkelraum.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Fricke** in Dresden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Oktober 1933.)

Damit eine Glimmentladung ohne Dunkelraum und ohne Kathodenfall an einer kalten Kathode entstehen kann, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Erstens muß eine Unterlage aus einem Material vorhanden sein, das einen wesentlich größeren spezifischen Widerstand hat als Metalle, aber einen wesentlich geringeren als Isolatoren, also einen spezifischen Widerstand, der zwischen dem des Graphits und dem der sogenannten Halbleiter liegt, und zweitens muß sich darauf eine sehr dünne, nicht notwendigerweise zusammenhängende Schicht eines hochisolierenden Stoffes befinden. — In dem hochisolierenden Stoff entsteht die für die Beschleunigung der Elektronen erforderliche extreme Feldstärke. Die halbleitende Unterlage verhindert dabei die Konzentration der Strömung auf eine Stelle und den Übergang der Entladung in einen Funken. — Als gut geeignete Unterlagen erwiesen sich außer Ozelit und Silit noch Graphit, Aquadak und Kupferoxydul, als weniger gut geeignet Eisenoxyd und Bleiglanz. — Als geeignete hochisolierende Stoffe wurden bisher 15 verschiedene Oxyde, Carbonate, Silikate, sowie Glasstaub und Talkum ermittelt.

Die in der vorhergehenden Untersuchung[1]) aufgestellte Vermutung, daß die Glimmentladung über einer Ozelitkathode deshalb kathodenfallfrei sei, weil sich auf der Oberfläche dieser Kathode eine äußerst dünne hochisolierende Schicht befindet, in welcher die Strömungselektronen mit Hilfe der in ihr herrschenden extremen Feldstärke eine solche Energie erlangen, daß sie mit 20—30 e-Volt aus der Oberfläche herausspritzen, läßt sich leicht experimentell prüfen. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind im folgenden mitgeteilt. Die Erscheinung wird im folgenden kurz „der Effekt", die Kathoden, die diesen Effekt zeigen, „wirksame Kathoden" genannt.

1. Wurde Graphitpulver mit Al_2O_3-Pulver gemischt und das Gemisch lose auf eine Eisenkathode aufgeschichtet, so war der Effekt da.

2. Wurde die Oberfläche einer Ozelitkathode, die durch eine längere Dauereinschaltung unwirksam geworden war, mit ein wenig Al_2O_3-Pulver eingerieben, so war sie wieder voll wirksam und behielt ihre Wirksamkeit über eine Dauereinschaltung von 10 Stunden.

---

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Fricke, ZS. f. Phys. **86**, 451, 1933.

3. Wurde eine Ozelitkathode von dem geringen Widerstand von 500 Ω, die den Effekt nicht zeigte, nach Abschmirgeln (was bei wirksamen Kathoden den Effekt beseitigt) mit Al_2O_3-Pulver eingerieben, so war der Effekt ebenfalls voll ausgeprägt. Hierbei war die Gesamtspannung infolge des geringen Widerstandes der Ozelitscheibe viel geringer als die einer normalen Glimmentladung. In Wasserstoff von 0,036 Tor ergab sich als Gesamtspannung zwischen der Eisenkathode, auf der die Ozelitscheibe lag, und der Anode:

bei 50 mA 105 Volt,
„ 3 mA 50 „

An einer Eisenkathode gleicher Größe würde bei 0,036 Tor die normale Stromstärke 0,004 mA betragen haben. Da bei diesem geringen Druck das Glimmlicht bis zur Anode reichte, ein Anodenfall also nicht vorhanden war, so war der Spannungsverlust in der Gasstrecke praktisch Null. Nahezu die gesamten 50 Volt wurden in den auf die Ozelitkathode gebrachten Al_2O_3-Körnern verbraucht. Denn bei 3 mA ist der Spannungsverlust in der Ozelitscheibe wenige Volt. Da die Elektronen aus dem Al_2O_3 mit 20 — 30 e-Volt Energie in das Gas austreten, verlieren sie also nur die Hälfte ihrer Energie beim Durchströmen dieser hochisolierenden Zone. Der Wirkungsgrad der Energieaufspeicherung ist erstaunlich groß.

Da bei einer Eisenkathode und Wasserstoff eine Glimmentladung mit 50 Volt unmöglich ist, war eine Abschirmung der Al_2O_3-Fläche und der Ozelitkathode vollständig überflüssig. Ebenso überflüssig war, das Al_2O_3 als zusammenhängende Schicht auf die Oberfläche zu bringen.

Da das Al_2O_3 eine sonst unmögliche Entladung möglich macht, so ist sie überall da vorhanden, wo sich ein Al_2O_3-Korn befindet, während alle nicht von Al_2O_3 bedeckten Stellen der Oberfläche tot sind.

Hiermit wird der Mechanismus des Entstehens der kathodenfallfreien Glimmentladung verständlich. Sobald an die Kathode Spannung gelegt wird, setzt im Gas eine Townsend-Entladung ein, die positive Ionen zur Kathodenoberfläche befördert. Überall, wo diese positiven Ionen das Ozelit selbst treffen, werden sie durch die ankommenden Elektronen neutralisiert. Wo sie jedoch auf ein Al_2O_3-Korn treffen, werden sie wegen des hohen Ionisationsvermögens des Al_2O_3 nicht neutralisiert, sondern laden die dem Gas zugewandte Oberfläche des Kornes auf, wodurch die dem Ozelit zugewandte Seite eine gleiche Elektronenladung erhält. Der Vorgang setzt sich fort und die Feldstärke im Al_2O_3-Korn steigt, bis die Elektronen durch das Korn hindurchgerissen und dabei soweit beschleunigt werden,

daß sie mit 20 bis 30 Volt austreten. Dadurch werden im Gas neue positive Ionen erzeugt und die Stromstärke steigert sich, bis durch den im Stromkreis befindlichen Vorwiderstand die Spannung auf den zur Aufrechterhaltung des Vorganges erforderlichen Mindestbetrag, im vorliegenden Falle, je nach der Stromstärke auf 50 bis 100 Volt herabgedrückt ist.

Damit ist die erste Bedingung des Effektes klar erkannt: auf der Oberfläche der Kathode müssen sich sehr dünne Teilchen aus einem Material befinden, das so hoch isoliert, daß große Feldstärken in ihm erreicht werden müssen, ehe es zur Elektronenströmung in ihm kommt. Der Effekt kann ferner nur dann von Dauer sein, wenn die aufgebrachten Stoffe nicht ihren extrem hohen Widerstand durch die Entladung, etwa infolge chemischer Vorgänge, verlieren.

Nun läßt sich nach den interessanten Untersuchungen von Wilfried Meyer[1]) beispielsweise bei vielen Oxyden der spezifische Widerstand in sehr weiten Grenzen durch Zufuhr oder Entziehung so geringer Mengen Sauerstoff ändern, daß sie stöchiometrisch noch nicht zu erfassen sind. Es ist zu erwarten, daß sich in gleicher Weise die hier in Frage kommende Wirksamkeit ändert. Dabei spielt natürlich noch die Frage eine Rolle, ob denn in allen hochisolierenden Stoffen die Elektronen imstande sind, größere Energien zu sammeln, eine Frage, über die sich von vornherein kaum etwas aussagen läßt.

Nach diesen Gesichtspunkten wurde nach weiteren Stoffen gesucht, die als dünne Schicht aufgebracht, den Effekt zeigen. Es zeigte sich dabei, daß der Effekt bei den Erdalkalien (Tabelle 1) fast durchweg mehr oder weniger gut ausgeprägt ist.

Die Bezeichnungen: sehr gut, gut usw. beziehen sich auf die Wirksamkeit solcher Kathoden.

Tabelle 1. Erdalkalien.

Verbindung		Luft	Wasserstoff	Sauerstoff	Argon
Berylliumcarbonat	$BeCO_3$	sehr gut	sehr gut	gut	sehr gut
Magnesiumoxyd	MgO	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Magnesiumcarbonat	$MgCO_3$	mäßig	sehr gut	mäßig	mäßig
Calciumcarbonat	$CaCO_3$	sehr gut	sehr gut	gut	sehr gut
Calciumoxyd	CaO	gut	sehr gut	mäßig	gut
Calciumwolframat	$CaWO_4$	mäßig	mäßig	gut	gut
Bariumoxyd	BaO	schwach	schwach	mäßig	schwach
Bariumperoxyd	BaO_2	mäßig	gut	mäßig	mäßig
Bariumcarbonat	$BaCO_3$	gut	gut	mäßig	gut
Strontiumperoxyd	SrO_2	gut	sehr gut	mäßig	gut
Strontiumcarbonat	$SrCO_3$	mäßig	gut	mäßig	gut

[1]) Wilfried Meyer, ZS. f. Phys. **85**, 278, 1933.

BaO zeigt gemäß Tabelle 1 in Sauerstoff den Effekt. In Wasserstoff nur im Augenblick des Einschaltens. Bald nach dem Einschalten beginnt ein Dunkelraum aus der Kathode herauszuwachsen und die Spannung zu steigen. Dieses steht im Einklang mit der Feststellung von Wilfried Meyer und Alexander Schmidt[1]), daß bei glühenden Oxydkathoden, die mit BaO bedeckt sind, die sogenannte Aktivierung, während deren sich die Elektronenemission allmählich entwickelt, auf einem Übergang des schlecht leitenden BaO in ein wesentlich besser leitendes Bariumsuboxyd beruht.

Ähnlich verhält sich $CaWO_4$. Auch hier verschwindet der in Sauerstoff ausgeprägte Effekt in Wasserstoff langsam. Offenbar infolge Verringerung des Sauerstoffgehaltes von WO_4, wodurch eine besser leitende Substanz entsteht.

Tabelle 2 zeigt die Wirksamkeit von Verbindungen der Kohlenstoff-Siliciumgruppe (Gruppe 4 des periodischen Systems) in dünner Schicht.

Tabelle 2. Gruppe der Kohlenstoff-Siliciumverbindungen.

Verbindung		Luft	Wasserstoff	Sauerstoff	Argon
Zirkonoxyd	ZrO_2	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Cerooxyd	Ce_2O_3	schwach	schwach	schwach	schwach
Titanoxyd	TiO_2	Null	Null	Null	Null
Thoriumoxyd	ThO_2	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Siliciumdioxyd	SiO_2	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Zinksilikat	Zn_2SiO_3	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Kaliumsilikat	K_2SiO_3	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig
Kaliumsilikofluorid	K_2SiF_6	gut	sehr gut	gut	gut
Glasstaub	—	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

Die Feststellung, daß Zinksilikat sehr wirksam ist, ließ die Vermutung aufkommen, daß alle Silikate den Effekt haben.

Jedoch war bei Magnesiumsilikat, Calciumsilikat und Aluminiumsilikat der Effekt nur schwach vorhanden.

Glasstaub muß nach seiner chemischen Zusammensetzung den Effekt sehr gut zeigen.

MnO, Mn_2O_3, ZnO, FeO, CoO, SnO_2, CdO, U_3O_8, WO_3, Bi_2O_3, As_2O_3 zeigten den Effekt nicht.

Tabelle 3 enthält weitere untersuchte Verbindungen.

---

[1]) Wilfried Meyer u. Alexander Schmidt, ZS. f. techn. Phys. **13**, 137. 1932.

Tabelle 3.

Verbindung		Luft	Wasserstoff	Sauerstoff	Argon
Tonerde	Al_2O_3	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Chlornatrium	NaCl	mäßig	mäßig	mäßig	mäßig
Antimontrioxyd	Sb_2O_3	Null	ganz schwach	ganz schw.	ganz schw
Antimontetroxyd	Sb_2O_4	sehr gut	sehr gut	gut	sehr gut
Antimonpentoxyd	Sb_2O_5	Null	Null	Null	Null
Tantalpentoxyd	Ta_2O_5	sehr gut	ganz schwach	sehr gut	sehr gut
Talkum	—	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

Interessant in ihrem Verhalten sind die Oxyde des Antimons. Während Sb_2O_3 den Effekt nur schwach zeigt und Sb_2O_5 nicht wirksam ist, ist bei Sb_2O_4 der Effekt sehr gut ausgeprägt. Sb_2O_4 ist das beständigste Oxyd des Antimons. Allem Anschein nach wird das weniger beständige Sb_2O_5 durch die Entladung sofort in Sb_2O_3 umgewandelt. Bei Sb_2O_5 wächst der Dunkelraum beim Einschalten rasch heraus.

Tantalpentoxyd zeigt in Luft, Sauerstoff und Argon den Effekt sehr gut, dagegen ist er in Wasserstoff nur beim Einschalten schwach vorhanden. Offenbar wird in Wasserstoff der Sauerstoffgehalt des Ta_2O_5 verringert. Dies ist auch daran zu erkennen, daß der Dunkelraum beim Einschalten rasch herauswächst, bis er die normale Dicke hat, um dann konstant zu bleiben. Wird bei dem Ta_2O_5 darauf die Entladung in Sauerstoff herbeigeführt, so ist der Effekt wieder in vollem Umfange vorhanden, verschwindet in Wasserstoff und erscheint in Sauerstoff wieder. Diese Rückverwandlung in Sauerstoff (Eintempern von Sauerstoff) muß plötzlich vor sich gehen, da Ta_2O_5 sofort nach dem Einlassen des Sauerstoffes und Einschalten der Glimmentladung den Effekt in vollem Umfange zeigt, d. h. also, es genügen geringe Mengen Sauerstoff, um die Wirksamkeit der Schicht wiederherzustellen. Diese plötzliche reversible Zustandsänderung wurde vorläufig nur bei Tantalpentoxyd beobachtet.

Zusammenfassend ergab sich der voll ausgeprägte Effekt in hervorragendem Maße bei: $BeCO_3$, MgO, $CaCO_3$, CaO, SrO_2, ZrO_2, ThO_2, SiO_2, Zn_2SiO_3, K_2SiF_6, Glasstaub, Al_2O_3, Sb_2O_4, Ta_2O_5 und Talkum.

Damit ist die eine Bedingung für das Zustandekommen des Effektes hinreichend geklärt.

4. Um zu sehen, wieweit mit der Dicke der Unterlage heruntergegangen werden konnte, wurde eine Eisenkathode mit Aquadak bepinselt. Aquadak ist kolloider Kohlenstoff in einer ammoniakhaltigen wässerigen Lösung, ähnlich der chinesischen Tusche und eignet sich hervorragend zur Herstellung relativ gut leitender Überzüge aus Kohlenstoff. Während die

Aquadakschicht trocknete, wurde Al_2O_3-Pulver in ganz dünner Schicht aufgestäubt. Die Aquadakschicht war schätzungsweise ein bis einige Zehntel Millimeter dick. Auch eine so hergestellte Kathode zeigte den Effekt voll ausgeprägt.

Die zweite Bedingung liegt offenbar in den Eigenschaften der Unterlage. Daß sich als Unterlage statt Ozelit oder Silit auch Graphit oder Aquadak verwenden lassen, wurde bereits erwähnt.

Es fragt sich zunächst, ob denn eine besondere Unterlage überhaupt nötig ist. Der Versuch bestätigt das. Wird Al_2O_3 oder MgO oder ein anderer der genannten Stoffe unmittelbar auf eine Metallkathode gestäubt, so zeigt eine solche Kathode ein Funkenspiel, wobei die einzelnen Funken um so stärker sind, je höher der Gasdruck ist. Bei kleinen Stromstärken ist gleichzeitig der Fallraum und der Kathodenfall voll ausgeprägt. Bei großen Stromstärken gehen die Funken in schnell wechselnde Mikrolichtbögen über.

Das gleiche zeigt sich, wenn eine außerordentlich gleichmäßige, hochisolierende, äußerst dünne Oxydschicht, wie sie durch elektrolytische, anodische Formierung von Tantal oder Aluminium leicht erhalten wird, das Ta- oder Al-Metall, auf dem sie entstanden ist, bedeckt. Eine solche Elektrode zeigt als Kathode einer Gasentladung ebenfalls das erwähnte Funkenspiel, das dem im Elektrolyten bei hohen Spannungen und umgekehrter Stromrichtung beobachteten sehr ähnlich ist, neben dem voll entwickelten Dunkelraum und Kathodenfall.

Das führt zu dem Schluß, daß zwischen hochisolierendem Stoff und metallischer Stromzuführung eine Zwischenschicht eingeschoben werden muß, deren Widerstand zwar gering gegen den der hochisolierenden Deckschicht, aber doch wesentlich größer als der von Metallen ist, so daß die plötzliche zu einem Funken führende Konzentration des gesamten Stromes auf eine punktförmige Stelle unmöglich ist. Das heißt, der Effekt müßte stets eintreten, wenn die unter 2. genannten Stoffe auf eine Unterlage mittlerer Leitfähigkeit gestäubt werden. Als nach diesem Gesichtspunkte nach geeigneten Unterlagen gesucht wurde, zeigte sich bei Verwendung von Al_2O_3 als Deckschicht, daß der Effekt bei Unterlagen aus Ozelit, Silit, Aquadak, Kupferoxyd (Sperrschichtzelle) voll ausgeprägt war.

Wurde eine Eisenplatte durch Erhitzen in Luft mit einer Eisenoxydschicht überzogen, so war der Effekt bei dünner Oxydschicht sehr schwach ausgeprägt, bei starker Oxydschicht wesentlich besser, wenn die Entladung in Wasserstoff erzeugt wurde. Die Spannung war in diesem Falle etwa gleich dem normalen Kathodenfall des Eisens, aber der Dunkelraum war viel

dünner und die Stromstärke viel größer als bei gleichem Druck an gewöhnlichem Eisen. Nach einer Dauereinschaltung von 15 Minuten war der Effekt jedoch bereits verschwunden. Offenbar infolge von Reduktion des Eisens durch die Wasserstoffionen.

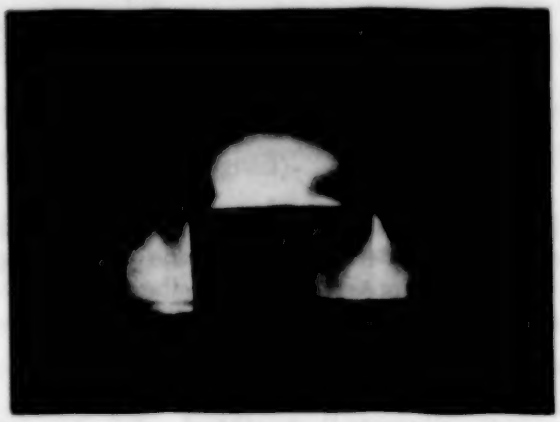

Fig. 1.

In ähnlicher Weise zeigt PbS, als Unterlage verwendet mit daraufgestäubtem Al_2O_3 den Effekt. Die Spannung ist gleich der des Kathodenfalles, aber der Dunkelraum fehlt. Das heißt, es wird hier im PbS ebenso viel Spannung verbraucht, wie sonst im Dunkelraum, aber der Dunkelraum fehlt und die Stromstärke ist infolgedessen viel größer als an einer Metallkathode. Fig. 1 zeigt eine derartige Erscheinung: Dunkelraum und dunkelraumfreie Entladung bestehen nebeneinander. Die Stromstärke ist 10 mA, während sie ohne das $PbS + Al_2O_3$ bei dem benutzten Druck von 0,05 Tor nur 0,003 mA betragen hätte.

Zur Fließbedingung von Kristallen.

Von **W. Boas** und **E. Schmid** in Freiburg (Schweiz).

(Eingegangen am 27. Oktober 1933.)

Die bisher offene Frage, ob für die Streckgrenze von Kristallen die Erreichung einer konstanten Schubspannung oder einer konstanten elastischen Schiebung im Translationssystem maßgebend ist, scheint zugunsten der Schubspannung zu beantworten zu sein.

Als Fließbedingung von Kristallen hat sich bisher stets das Schubspannungsgesetz[1]) bestätigt, das den Beginn ausgiebiger Translation an das Errreichen einer kritischen Schubspannung im Translationssystem knüpft. Später war gezeigt worden[2]), daß diese Bedingung in vielen Fällen identisch ist mit einer Bedingung konstanter elastischer Schiebung in Translationsebene und -richtung, so daß eine Entscheidung auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials zunächst nicht möglich zu sein schien. Diese Auffassung bedarf einer Berichtigung, da nach Beseitigung eines Rechenfehlers, der für den Fall der kubisch-flächenzentrierten Kristalle mit Oktaedertranslation unterlaufen war, eine Entscheidung gerade durch das an solchen Kristallen erhältliche Material gefällt werden kann[3]).

Zur Berechnung der elastischen Schiebung in Translationsebene und -richtung hat man die Elastizitätskoeffizienten s_{ik} auf ein Koordinatensystem zu transformieren, das die Translationsrichtung t zur y-Achse, die Translationsflächennormale zur z-Achse hat. Die gesuchte Schiebung ist dann

$$\gamma'_{yz} = s'_{41}\sigma_x + s'_{42}\sigma_y + s'_{43}\sigma_z + s'_{44}\tau_{yz} + s'_{45}\tau_{zx} + s'_{46}\tau_{xy}.$$

Führt man die Transformation durch, so werden, wie früher angegeben, für die meisten bisher untersuchten Kristalle alle s'_{4k} bis auf s'_{44} gleich Null, so daß also in diesen Fällen Konstanz der Schubspannung und Konstanz der Schiebung identische Aussagen sind. Es trifft dies jedoch nicht zu für

---

[1]) E. Schmid, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft, S. 342, 1924.

[2]) W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **56**, 516, 1929.

[3]) Es sei hier auch darauf hingewiesen, daß die damals zur Stützung des Ergebnisses herangezogene Schlußweise mit Hilfe der auf das Translationssystem bezogenen Kristallklasse unrichtig ist. Im Gitter vorhandene Symmetrieelemente dürfen auch bei andersartiger Aufstellung des Kristalls nicht außer acht gelassen werden.

die kubisch-flächenzentrierten Kristalle mit $T = (111)$, $t = [10\bar{1}]$. Für diese gilt

$$\gamma'_{yz} = \left[\frac{4}{3}(s_{11} - s_{12}) + \frac{1}{3}s_{44}\right] \cdot \tau_{yz} + \frac{\sqrt{2}}{3}[s_{44} - 2(s_{11} - s_{12})] \cdot \tau_{xy}.$$

Außer s'_{44} ist hier auch noch $s'_{46} \neq 0$. Mit den Winkeln χ und λ zwischen Zugrichtung und Translationsfläche bzw. -richtung berechnen sich wie früher

$$\tau_{yz} = Z \sin\chi \cos\lambda,$$
$$\tau_{xy} = Z \cos\lambda \sqrt{\sin^2\lambda - \sin^2\chi}$$

(Z die Zugspannung). Merkliche Abweichungen von der Proportionalität zwischen Schubspannung und Schiebung treten also dann ein, wenn das zweite Glied im Ausdruck γ'_{yz} gegenüber dem ersten nicht mehr zu vernachlässigen ist. Das ist der Fall bei stark anisotropem Kristallmaterial [für Isotropie gilt $s_{44} = 2(s_{11} - s_{12})$] und für Kristalle solcher Orientierungsgebiete, in denen λ erheblich größer als χ ist (starke Abweichung der Translationsrichtung von der großen Achse der Gleitellipse).

Tabelle 1.

Mittlere Schubspannug und elastische Schiebung an der Streckgrenze von kubisch-flächenzentrierten Metallkristallen mit Oktaedertranslation.

Metall	Kritische Schubspannung kg/mm²	Elastische Schiebung	Maß der Anisotropie $s_{44} - 2(s_{11} - s_{12})$ cm²/Dyn
Silber [1]	0,060 ± 5,8 %	$2{,}69 \cdot 10^{-5}$ ± 8,5 %	$-43{,}4 \cdot 10^{-13}$
Gold [2]	0,092 ± 2,4 %	$4{,}12 \cdot 10^{-5}$ ± 7,0 %	$-43{,}2 \cdot 10^{-13}$
α-Messing [3] . . .	1,44 ± 1,9 %	$43{,}3 \cdot 10^{-5}$ ± 10,8 %	$-41{,}6 \cdot 10^{-13}$
Al-Cu-Legierung [4] (veredelt) . . .	9,2 ± 2,1 %	$355 \cdot 10^{-5}$ ± 2,0 %	$-6{,}8 \cdot 10^{-13}$

Für die vier Beispiele, in denen die Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze untersucht ist, haben wir nun die mittleren Fehler der Mittelwerte von Schubspannung und Schiebung berechnet und in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die stark anisotropen Metalle Silber, Gold, α-Messing

[1]) G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **62**, 473, 1930 (Streckgrenze); H. Röhl, Ann. d. Phys. **16**, 887, 1933 (elastische Konstanten).

[2]) G. Sachs u. J. Weerts, l. c. (Streckgrenze); H. Röhl, l. c. (elastische Konstanten).

[3]) M. Masima u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161, 1928.

[4]) R. Karnop u. G. Sachs, ebenda **49**, 480, 1928 (Streckgrenze); R. Karnop u. G. Sachs, ebenda **53**, 605, 1929 (elastische Konstanten).

ist der Unterschied der mittleren Fehler groß: stets übertrifft der mittlere Fehler der Schiebung erheblich den der Schubspannung. Beim fast isotropen Aluminium tritt ein Unterschied nicht zutage. Auf Grund dieser Tabelle scheint somit die Annahme wohl berechtigt, daß Konstanz der Schubspannung, und nicht Konstanz der elastischen Schiebung die Streckgrenze bei Kristalltranslation kennzeichnet. Ebenso wie das Zerreißen nach ebenen Kristallflächen durch die Normal*spannung* und nicht durch die Normal*dilatation* bedingt ist[1]), dürfte also auch für den Beginn deutlicher Plastizität das *Spannungs*-, und nicht ein *Deformations*gesetz gelten.

[1]) W. Boas u. E. Schmid, l. c.

Ergänzung und Berichtigung zur Arbeit: „Kapazitätsberechnung eines Kreisplattenkondensators mit keilförmig zueinander liegenden Elektroden“ [1]).

Von **H. Nitka** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 14. Oktober 1933.)

Zu Gleichung (5) der Arbeit ist folgendes zu bemerken: Die Funktion $f(a_2)$ wurde aus Gleichung (4) abgeleitet statt aus der undifferenzierten Form von Gleichung (4), die für den Kreisplattenkondensator folgendermaßen lautete:

$$\overline{C} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{2\pi (a_1 + r \cdot s - \sqrt{a_1^2 + 2 r s a_1})}{s^2} \qquad (\delta = a_2 - a_1 = 2 r s).$$

$$= \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{8 r^2 \pi \left(a_1 + \frac{\delta}{2} - \sqrt{a_1^2 \left(1 + \frac{\delta}{a_1}\right)}\right)}{\delta^2}$$

An Stelle von Gleichung (5a) tritt nun:

$$\frac{\overline{C}}{C_0} = 8 \cdot \frac{1 + \frac{\delta}{2 a_1} - \sqrt{1 + \frac{\delta}{a_1}}}{\left(\frac{\delta}{a_1}\right)^2}$$

$$= 1 - \frac{1}{2} \frac{\delta}{a_1} + \frac{5}{16} \left(\frac{\delta}{a_1}\right)^2 \mp \cdots \qquad \left(\frac{\delta}{a_1} \leqq 1\right).$$

Aus der Trapezformel würde sich ein Kapazitätswert C_T errechnen:

$$C_T = \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{r^2 \pi}{a_1 + \frac{\delta}{2}},$$

und

$$\frac{C_T}{C_0} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\delta}{a_1} + \frac{1}{4} \left(\frac{\delta}{a_1}\right)^2 \mp \cdots$$

d. h. das exakte Kapazitätenverhältnis der Kreisplattenformel zum Ausgangswert unterscheidet sich vom Kapazitätenverhältnis der Trapezformel zum Ausgangswert nur um den Betrag $\frac{1}{16} \left(\frac{\delta}{a_1}\right)^2$ bei Abbrechen der Reihe nach dem quadratischen Glied.

[1]) H. Nitka, ZS. f. Phys. **85**, 504, 1933.

Was die Fig. 4 bzw. 5 anlangt, so ist die Abweichung der Kurve für den Kreisplattenkondensator von den nach der logarithmischen oder Trapezformel berechneten Kurven dadurch zu erklären, daß für die letzteren als Abszisse die Größe δ/a_1 gewählt wurde, für die Kreisplattenkondensatorkurve und für die Meßpunkte aber a_1/a_2. Bei Zeichnung der Kurve nach der oben angegebenen exakten Formel für den Kreisplattenkondensator und bei Zeichnung der Meßpunkte — bei diesen war ebenfalls (in Fig. 4) ein falscher Abszissenmaßstab verwendet worden — fällt die Kreisplattenkondensatorkurve

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{2}\frac{\delta}{a_1} + \frac{5}{16}\left(\frac{\delta}{a_1}\right)^2 \mp \cdots$$

im Koordinatensystem mit δ/a_1 statt δ/a_2 als Abszisse zwischen die logarithmische und die Trapezformelkurve, von welchen die letztere eine bessere Annäherung an die Kreisplattenformel erzielt als die logarithmische Kurve. Die Meßpunkte stimmen auf $\pm 0{,}5\%$ mit diesen Werten überein.

Nachtrag zu den Arbeiten von E. Gundelach und K. Korth über Dispersionsmessungen im Ultraroten.

Von **R. W. Pohl** in Göttingen.

(Eingegangen am 27. Oktober 1933.)

In den beiden im Titel genannten Dissertationen[1]) sind Interferometer benutzt worden, deren Reflexionsvermögen durch einen dünnen Metallüberzug erhöht worden war. Herr Professor A. H. Pfund, Baltimore, hat mich brieflich freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß er derartige Interferometer für Ultrarotmessungen 1913 in der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie (Band 12, S. 341) ausführlich beschrieben hat. Mir war diese Arbeit leider entgangen, und ich möchte daher dies durch mein Versehen in beiden Dissertationen fehlende Zitat hiermit nachholen.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1933.

[1]) E. Gundelach, ZS. f. Phys. **66**, 775, 1930; K. Korth, ebenda **84**, 677, 1933.

Autorenregister.

Ardenne, Manfred von. Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen. S. 802.

Arzybaschew, S. und Jushakow, V. Veränderung des Widerstandes von Nickeldraht beim Spannen bei verschiedenen Temperaturen. S. 521.

Bartelt, O. und Eckstein, L. Zum Schwefelfunkenspektrum S II. S. 77.

—, s. Meißner, K. W.

Bath, Fritz. Zur Funkenverzögerung. S. 275.

Beck, G. und Sitte, K. Zur Theorie des β-Zerfalls. S. 105.

Beutler, H. Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. I. Allgemeiner Teil. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) S. 495.

— Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. II. Das Quecksilberspektrum zwischen 1190 und 600 Å aus der Anregung der $(5\,d)^{10}$-Schale ($Hg\ I^b$). S. 710.

Bhabha, H. J. Zur Absorption der Höhenstrahlung. S. 120.

Biskamp, Helmut. Untersuchungen an der ersten negativen Gruppe von CO^+. S. 33.

Blackman, M. Die Feinstruktur der Reststrahlen. S. 421.

Boas, W. und Schmid, E. Zur Fließbedingung von Kristallen. S. 828.

Böning, P. Über einen Gleichrichteffekt bei festen Isolierstoffen. (Mitteilung Nr. 23 aus dem Elektrotechnischen Institut der Tungchi-Universität, Woosung.) S. 49.

Bomke, Hans s. Rother, Franz.

Brons, F. s. Coster, D.

Brüche, E. Elektronenmikroskopische Abbildung mit lichtelektrischen Elektronen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) S. 448.

Büssem, Wilhelm u. Gross, Friedrich. Über die Struktur und den Gasgehalt von Nickelschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind. (Vorläufige Mitteilung.) S. 135.

Coster, D., Brons, F. und Ziel, A. v. d. Die sogenannte zweite positive Gruppe des Stickstoffspektrums. S. 411.

Curry, J., Herzberg, L. und Herzberg, G. Spektroskopischer Nachweis und Struktur des PN-Moleküls. S. 348.

Custers, J. F. H. und Dippel, C. J. Die Lichtabsorption des p-Nitrosodimethylanilins. [Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).] S. 516.

Deponte, R. s. Suhrmann, R.

Dippel, C. J. s. Custers, J. F. H.

Eckstein, L. s. Bartelt, O.

— s. Meißner, K. W.

Eisler, H. Strommessungen in Chloroform mittels Wechselstrom. S. 792.

Ellis, J. W. und Kneser, H. O. Kombinationsbeziehungen im Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs. S. 583.

Estermann, I. und Stern, O. Über die magnetische Ablenkung von isotopen Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des „Deutons". (Vorläufige Mitteilung.) (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 29.) S. 132.

Fesefeldt, Hans. Eine Neubestimmung der Halbwertszeit des Thoriums. S. 605.
— Ein Beitrag zur Frage der Radioaktivität des Zinks. S. 611.
Fischer, Otto. Messung der Lichtausbeute im Argon- und Quecksilberspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß. S. 646.
Fricke, Hans. Die Durchschlagspannung von extrem reinem und trockenem Wasserstoff und Sauerstoff bei Drucken von 1 bis 60 Tor und Abständen von 1 bis 35 mm und ihre Abweichung vom Paschenschen Gesetz. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) S. 464.
— s. Güntherschulze, A.
Frisch, R. Experimenteller Nachweis des Einsteinschen Strahlungsrückstoßes. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 30.) S. 42.
Gans, Richard und Stuart, H. A. Molekulare Lichtzerstreuung an binären Gemischen (nach Messungen von Wilh. Müller). S. 765.
Gerö, L. s. Schmid, R.
Ghosh, Chandrasekhar. Das Bandenspektrum des Wismutoxyds. S. 241.
Grassmann, P. und Weiler, J. Das vollständige Ramanspektrum des Benzols von 4100—5100 Å. S. 321.
Gross, Friedrich s. Büssem, Wilhelm.
Grundmann, Walter. Über Fehlerquellen bei Flüssigkeitsthermometern, die durch das Verhalten der in ihnen verwandten Indikatoren bedingt sind. S. 550.
Güntherschulze, A. Dielektrizitätskonstante und Ionisierungsspannung der Gase. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) S. 249.
— Die Elektronengeschwindigkeit in Isolatoren bei hohen Feldstärken und ihre Beziehung zur Theorie des elektrischen Durchschlages. S. 778.
Güntherschulze, A. u. Fricke, Hans. Eine neue Art von Glimmentladung ohne Hittorfschen Dunkelraum und ohne Kathodenfall. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) S. 451.
— —. Die allgemeinen Bedingungen für die Glimmentladung ohne Kathodenfall und Dunkelraum. S. 821.
Guntsch, Arnold. Zur Struktur der zweiten positiven Stickstoffgruppe. S. 262.
Heel, A. C. S van s. Visser, G. H.
Heidenreich, Franz. Anregung des Borkerns zur Protonenemission durch Po-α-Strahlen. S. 675.
Henneberg, Walter. Anregung von Atomen in inneren Schalen durch langsame Protonen und α-Teilchen. S. 592.
Herzberg, G. s. Curry, J.
— L. s. Curry, J.
Hochberg, J. s. Petrikaln, A.
Holm, R. und Meissner, W. Einige Kontaktwiderstandsmessungen bei tiefen Temperaturen. S. 787.
Holst, W. Über ein Triplettbandenspektrum von Aluminiumhydrid. S. 338.
Hulthén, L. Über die quantenmechanische Herleitung der Balmerterme. S. 21.
Jackson, D. A. Die magnetischen Kernmomente der Rubidium-Isotopen. S. 131.
Janssen, C. s. Slooten, E. J. M. van der.
Johannson, H. und Knecht, W. Beitrag zur kombinierten Benutzung elektrischer und magnetischer Elektronenlinsen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) S. 367.
Jushakow, V. s. Arzybaschew, S.
Knecht, W. s. Johannson, H.
Kneser, H. O. s. Ellis, J. W.
Kolhörster, W. und Tuwim, L. Spezifische Koinzidenzfähigkeit der Höhenstrahlung in freier Luft und hinter 10 cm Blei in Seehöhe. S. 530.
Kramer, J. s. Zahn, H.
Laschkarew, W. E. Zur Bestimmung des inneren Potentials aus Elektronenbeugung. S. 797.

Liempt, J. A. M van. Zur Theorie des Grenzstromes bei Schmelzsicherungen. S. 387.

Lueder, H. und Spenke, E. Zur Frage nach der Höchstempfindlichkeit von umkehrbaren elektroakustischen Empfängern. (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.) Mit einer Nachschrift von W. Schottky. S. 537.

Mannkopff, R. Über Elektronendichte und Elektronentemperatur in frei brennenden Lichtbögen. S. 161.

Margenau, H. Zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien. S. 523.

Mecke, R. s. Vedder, H.

Meißner, K. W., Bartelt, O. und Eckstein, L. Zur Kenntnis des Schwefel-Bogenspektrums. S. 54.

—, W. s. Holm, R.

Müller, Herbert. Über die Umwandlung des Austenits (Härtung unter Druck). S. 532.

Murmann, H. Über die Vakuummessung mittels Hitzdrähten. S. 14.

Neugebauer, Th. Vergleich der sich auf die elektrische Doppelbrechung beziehenden quantentheoretischen Formeln mit der Erfahrung. S. 392.

Nitka, H. Ergänzung und Berichtigung zur Arbeit: „Kapazitätsberechnung eines Kreisplattenkondensators mit keilförmig zueinander liegenden Elektroden". S. 831.

Orowan, E. Die erhöhte Festigkeit dünner Fäden, der Joffé-Effekt und verwandte Erscheinungen vom Standpunkt der Griffithschen Bruchtheorie. S. 195.

Petrikaln, A. und Hochberg, J. Die Molekularspektra einiger Indium- und Gallium-Halogenide. S. 214.

Pogány, Béla. Die Zeemanaufspaltungen der ultraroten Krypton I-Linien. S. 729.

Pohl, R. W. Nachtrag zu den Arbeiten von E. Gundelach und K. Korth über Dispersionsmessungen im Ultraroten. S. 833.

Prásnik, Leopold, Bestimmung der Verteilung und des maximalen Wertes der Temperatur in der Umgebung einer Querschnittseinschnürung eines im Vakuum geglühten Drahtes. S. 253.

Raether, H. Elektroneninterferenzen an mechanisch bearbeiteten Oberflächen. S. 82.

Rasmussen, Ebbe. Serien im Funkenspektrum des Radiums. Ra II. S. 24.

Renninger, M. Zur photographischen Wirkung ultraweicher Röntgenstrahlen. S. 382.

Rexer, Ernst. Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. III. Spektralphotometrische Ergebnisse. S. 1.

Richter, E.-F. Elektronenmikroskopische Beobachtungen über die Wanderung der Emissionssubstanz auf Oxydkathoden. S. 697.

Rollwagen, Walter. Aufspaltung von Fadenstrahlen an einer Zylindersonde. (Vorläufige Mitteilung.) S. 157.

Rother, Franz und Bomke, Hans. Über die Berechnung der Austrittsarbeit aus einfachen Materialkonstanten. S. 231.

Satô, Mizuho. Zur Theorie der Brownschen Bewegung auf Grund der Fermischen Statistik. S. 667.

Sauter, Fritz. Zur stationären Behandlung der elastischen Streuung sehr schneller Elektronen. S. 818.

Schäfer, Karl. Atomfaktorbestimmungen im Gebiet der anomalen Dispersion. II. S. 738.

Schmid, E. s. Boas, W.

—, R. und Gerö, L. Zur Rotationsanalyse der $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$- und $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Banden des CO^+. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.) S. 297.

— —. Über den Zeemaneffekt der Kometenschweifbanden. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.) S. 314.

Seidl, F. Bemerkung zu der Arbeit von A. D. Goldhammer: „Über den Einfluß von oberflächlichen Ladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlecht leitenden Substanzen". S. 274.

Sitte, K. s. Beck, G.
Slooten, E. J. M. van der u. Janssen, C. Die Messung der Sichtbarkeitskurven für das Michelsonsche Interferometer. S. 760.
Smakula, Alexander. Über die Absorption dünner Cu-, Ag- und Au-Schichten im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. S. 185.
Spenke, E. s. Lueder, H.
Stade, G. und Wetzlich, H. Zur Erklärung der Beckschen Versuche über das Auflösungsvermögen des Mikroskops im Dunkelfeld. S. 373.
Stern, O. s. Estermann, I.
Stuart, H. A. s. Gans, Richard.
Suhrmann, R. und Deponte, R. Lichtelektrische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit an einer mit atomarem Barium bedeckten Nickeloberfläche. S. 615.
Széll, Koloman. Über die Statistik der mehratomigen Gase. S. 810.
Tuwim, L. s. Kolhörster, W.
Vedder, H. und Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Methans. S. 137.
Visser, G. H. und Heel, A. C. S. van Über die Einwirkung des Lichtes auf Rubidiumjodiddampf. [Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit des Herrn Manohar S. Desai.] S. 694.
Weller, J. s. Grassmann, P.
Wentzel, Gregor. Über die Eigenkräfte der Elementarteilchen. I. S. 479.
— Über die Eigenkräfte der Elementarteilchen. II. S. 635.
Wetzlich, H. s. Stade G.
Zahn, H. und Kramer, J. Untersuchungen an amorphen Metallschichten. S. 413.
Zehden, W. Die Linienabsorption des Natriumdampfes an beiden *D*-Linien. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) S. 555.
Ziel, A v. d., s. Coster, D.